

I. „Untersuchungen über das Uran“;

von *Clemens Zimmermann*.

Dritte Abhandlung.

Aus dessen Nachlaß herausgegeben

von *Georg Alibegoff* und *Gerhard Krüfs*.

(Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.)

(Eingelaufen den 7. Januar 1886.)

Einleitung.

Cl. Zimmermann stand im Begriff, zwei Arbeiten, deren Eine abgeschlossen, deren Andere der Vollendung nahe war, in einer zur Publication geeigneten Form niederzuschreiben, als er im März des vergangenen Jahres plötzlich und unerwartet verschied. Auf Veranlassung des Herrn Prof. A. v. Baeyer nahmen wir uns der hinterlassenen Scripten an und wir fanden über diese Arbeiten theils Aufschreibungen zusammenhängender Form, theils abgerissene Notizen vor. Die zusammenhängenden Aufzeichnungen waren meist schon in der Art verfaßt, daß sie so, wie sie waren, nur mit denjenigen theilweise allerdings beträchtlichen Abänderungen, wie sie Cl. Zimmermann gemäß Anmerkungen selbst gewünscht hatte, wiedergegeben werden konnten. Auf diese Weise entstanden Theil I und II der folgenden Arbeit über das Uran, sowie Theil I, III und VI der Arbeit „über die Atomgewichte des Kobalts und des Nickels“, welche im Anschluß an diese Untersuchungen über das Uran publicirt wird*). Hingegen

*) In diesen Abschnitten bedeutet der Ausdruck „ich“ Zimmermann. Derselbe wurde dort als redende Person eingeführt, weil diese Abschnitte, wie oben erwähnt, im Großen und Ganzen Wiedergaben seiner eigenen Aufschreibungen sind.

wurden die Abschnitte III und IV der „Untersuchungen über das Uran“, sowie II, IV und V der Arbeit über Kobalt und Nickel, zum Theil nach sehr dürftigen Notizen, zum Theil nach dem, was uns durch persönlichen Verkehr mit Cl. Zimmermann in Erinnerung war, zusammengestellt.

Der großen Anzahl von Scripten lag ein Schema für die Ausarbeitung dieser Abhandlungen bei, welches Cl. Zimmermann sich zur Ausarbeitung seiner Untersuchungen verfertigt hatte.

Indem wir uns bei Abfassung der folgenden Publicationen möglichst streng an diesen Plan anschlossen, hoffen wir diese letzten Arbeiten von Cl. Zimmermann im Sinne des Verstorbenen wiedergegeben zu haben.

In einer vorhergehenden Abhandlung*) berichtete Cl. Zimmermann in diesen Annalen über die Feststellung des Atomgewichts des Urans, einerseits durch Bestimmung der Dampfdichte des Urano-bromids und -chlorids, andererseits durch die Ermittlung der specifischen Wärme des Metalls. Nach seinen Untersuchungen ergab sich für das Uran ein Atomgewicht von ca. 240 und nicht, wie bisher angenommen, 120. Es war dieses ein neuer Beleg für die Richtigkeit der Grundlagen des periodischen Systems von Mendelejeff. Letzterer hatte, um den ein höheres Atomgewicht fordernden Eigenschaften des Urans und seiner Verbindungen zu entsprechen und besonders um diesem Metall eine Stelle im natürlichen System der Elemente anweisen zu können, dem Uran schon das Atomgewicht 240 zugeschrieben**).

Vorliegende dritte Abhandlung enthält nun die Arbeiten

*) Diese Annalen **216**, 1.

) Daselbst Suppl. **8, 138.

Zimmermann's, durch welche das Atomgewicht des Urans genau festgestellt wurde. Eine derartige Arbeit schien im hohen Grade erwünscht, da die bisherigen Ermittlungen des Aequivalents dieses Metalls keine sicheren und übereinstimmenden Resultate ergeben hatten. So fanden *) durch Untersuchung der Beziehungen zwischen den intermediären Oxyden des Urans im Jahre 1824 J. A. Arfvedson**) das Atomgewicht des Urans entsprechend der Zahl 256,56, 1841 bis 1843 Berzelius, Arfvedson und Marchand***) 256,16.

Aus der Analyse des grünen Chlorürs ergaben sich durch die Arbeiten von E. Pélilot†) (1825) die Zahlen 236,7, 237,77, 241,0 und im gleichen Jahre aus der Untersuchung derselben Verbindung durch Rammelsberg††) 251,1 und 250,7.

1842 wurde ferner noch von E. Pélilot†††) das Uranylacetat analysirt; er fand $Ur = 237,66$. Auf gleichem Wege fand J. Wertheim*) die Zahl 234,5 und E. Pélilot**) durch Wiederholung seiner Versuche im Jahre 1846 die Zahl 239,7. Bei dieser Gelegenheit zog Pélilot auch das Uranyloxalat in den Bereich seiner Untersuchungen und fand durch die Analysen desselben $Ur = 239,85$. Letztere Verbindung hatte vorher schon (1842) J. J. Ebelmen***)

*) Unter Berücksichtigung, daß $Uran = ca. 240$ und $O = 16,96$ sind.

) Pogg. Ann. **1, 254.

***) Journ. f. prakt. Chem. **23**, 498; Berzelius' Jahresber. **22**, 113; Constants of Nature Part IV, 129, 130.

†) Diese Annalen **41**, 141.

††) Pogg. Ann. **55**, 318.

†††) Ann. chim. phys. [3] **5**, 39; diese Annalen **42**, 255.

*) Journ. f. prakt. Chem. **29**, 207; diese Annalen **44**, 274.

) Ann. chim. phys. [3] **20, 341; diese Annalen **60**, 183.

***) Daselbst [3] **5**, 191; diese Annalen **42**, 286; Berzelius' Lehrb. 5. Aufl. (1845) **2**, 1211.

zur Atomgewichtsbestimmung benutzt; er fand $Ur = 237,17$ und $236,6$.

Außer den angeführten kam durch J. Wertheim*) noch eine Methode zur Atomgewichtsbestimmung des Urans in Anwendung, welche sich auf die Eigenschaft des Natrium-uranylacetats, beim Erhitzen in Natriumuranat überzugehen, stützte. Wertheim fand auf diesem Weg $Ur = 233,5$.

Man sieht, daß die für das Uran gefundenen Zahlen zwischen $233,5$ und $256,56$ schwankten, weshalb eine wiederholte Atomgewichtsbestimmung dieses Elements sehr erwünscht war.

Da Zimmermann als die beste Methode zur Ermittlung des Atomgewichts die Ueberführung des Urandioxyds (UO_2) in Uranoxydoxydal (U_3O_8) erachtete, so wurden zuerst umfangreiche Untersuchungen über die Beständigkeit des U_3O_8 , sowie über die eventuelle Existenzfähigkeit eines intermediären Oxyds U_2O_6 angestellt.

I. Ueber die intermediären Oxyde des Urans: U_3O_8 und U_2O_5 .

Péligot**) führt in seinen „Untersuchungen über das Uran“ sechs Uranoxyde auf: das Urandioxyd (Uranoxydul), Uranyloxyd (Uransäure), zwei Suboxyde, welche durch Zersetzung des Subchlorürs mittelst Ammoniak erhalten werden und endlich zwei intermediäre Oxyde: U_3O_8 und U_2O_5 . Das erste und zweite sind gut untersucht, diesen reihte sich in neuester Zeit noch UO_4 an; über die Suboxyde habe ich selbst (Zimmermann) Mittheilung gemacht; noch mangelhaft sind die Kenntnisse über U_3O_8 und U_2O_5 . Das letztgenannte bezeichnete Péligot als *schwarzes Uranoxydoxydul* (deutoxyde

*) a. a. O.

**) Ann. chim. phys. [3] 5; diese Annalen 43, 255 (1842).

d'uranium.) Man erhält es nach ihm „durch Glühen des Uranylitrats bei hoher Temperatur, sowie durch starkes Erhitzen des Oxydationsproducts des Urans, des Urandioxyds an der Luft. Es ist in höherer Temperatur nicht zersetzbar und verbindet sich mit Säuren nicht direct, sondern giebt damit ein Gemenge von Oxydul- und Oxydsalz. Eine Kritik der Péligré'schen Versuche soll am Schlusse dieses Abschnitts folgen.

Das Oxyd ist schwarz zusammengesintert; seine Zusammensetzung fast immer constant, vorausgesetzt, daß es rasch erkaltete. Péligré suchte aus der Quantität Sauerstoff, welche das genannte Oxyd bei der Reduction zu Dioxyd mittelst Wasserstoff verliert, seine Zusammensetzung zu bestimmen und fand, daß 100 Theile in vier Versuchen :

I.	II.	III.	IV.
3,0	2,9	3,1	2,7 pC. Sauerstoff

abgaben, woraus er für die Zusammensetzung dieses Oxyds die Formel $U_2O_3 = UO_3 + UO_2$ berechnete. 100 Theile dieses Oxyds müssen beim Uebergang in Uranoxydul 2,8 pC. Sauerstoff verlieren, eine den gefundenen Werthen sehr nahe liegende Zahl.

Das zweite intermediäre Oxyd, welches Péligré als *olivengrünes Uranoxydoxydul* (Tritoxyde d'uranium) bezeichnet, bildet sich nach ihm, wenn man metallisches Uran, sowie die Oxyde dieses Metalls der Einwirkung des Sauerstoffs in dunkler Rothgluth unterwirft; sie nehmen hierbei eine sammtartige dunkelolivengrüne Farbe an. Andere Autoren bezeichnen es als schmutzig-grün; Arfvedson erhielt es durch Glühen des Ammoniumuranats in der Form von schwarzen Stücken, die ebenfalls ein schmutzig-grünes Pulver gaben. In sehr starker Hitze verliert dieses Oxyd Sauerstoff und wird zu schwarzem Oxydoxydul; wenn letzteres bis zum dunkeln Rothglühen erkaltet, so absorbirt es von neuem

Sauerstoff und geht theilweise wenigstens wieder in das olivenfarbige Oxyd über. Pélilot schreibt dann weiter bezüglich der Bestimmung des Urans als Oxydoxydul (U_2O_5) vor, daß man, um die höhere Oxydation zu U_3O_8 zu vermeiden, „den heißen Platintiegel, in welchem das Uranpräparat geglüht wurde, beim Herausnehmen aus dem Feuer rasch auf eine metallische Unterlage bringt; denn bei raschem Erkalten ist die Quantität von olivenfarbigem Oxyd um so mehr zu vernachlässigen, als bei vollkommener Oxydation des schwarzen Oxyds die Gewichtszunahme nur 1 pC. beträgt.“ Der genannte Forscher meint weiter, daß man das Metall auch vielleicht als U_3O_8 bestimmen könne; „allein die Bildung dieses Oxyds geht bei einer Temperatur vor sich, die derjenigen ziemlich nahe liegt, bei welcher es sich zersetzt, so daß es schwer hält, genau zu wissen, ob die weitere Oxydation beendet ist.“ Die Zusammensetzung des olivenfarbigen Oxyds wurde ausgemittelt, indem es durch Wasserstoff zu Urandoxyd oder durch starke Hitze zu schwarzem Oxyd reducirt wurde; sie wurde auch durch Synthesen bestimmt, durch directe Oxydation des Uranoxydoxyduls in dunkler Rothglühhitze. Die erhaltenen Resultate führten zur Formel U_3O_8 . Pélilot*) giebt ferner an, daß das Gas, welches sich bei der Zersetzung des Uranyloxalats bildet, nicht reine Kohlensäure ist, sondern ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, „folglich erhält man nach diesem Verfahren nicht UO_2 , wie allgemein angenommen wird, sondern ein Oxyd von schwarzer Farbe, das sich seiner Zusammensetzung nach sehr der Pechblende nähert. Die Zusammensetzung kann übrigens nach den Umständen der Operation sehr variiren, da die Uranoxyde durch CO in UO_2 verwandelt werden.“ Also auch hier eine schwarze Substanz von unbestimmter Zusammensetzung!

*) Journ. f. prakt. Chem. **41**, 400 (1846).

Werthheim *) giebt über das schwarze Oxyd Folgendes an : „Wird das grüne U_3O_8 ohne Luftzutritt mit trockener Oxalsäure innig gemischt und geglüht, so erhält man das schwarze Uranoxydul, doch darf dieses nicht vor dem Erkalten aus dem geschlossenen Gefäß genommen werden, da es, solange es noch warm ist, den verlorenen Sauerstoff mit Schnelligkeit aus der Luft wieder aufnimmt und nach einigen Minuten sich wieder in den angewandten grünen Körper verwandelt“.

Die Angaben Pélilot's über die Existenz des schwarzen Uranoxydoxyduls waren in der Folge wiederholt Gegenstand wissenschaftlicher Erörterung, indem andere Autoren zu entgegengesetzten Resultaten gelangt waren.

Zunächst war es Ebelmen **), welcher die Existenz des genannten Oxyds bezweifelte. „Der durch die Einwirkung des Sonnenlichtes auf das Uranyloxalat abgeschiedene violette Niederschlag ging nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen im warmen, luftleeren Raum in eine feste schwarze Masse von glänzendem muscheligem Bruch über, deren Pulver rein schwarz wurde. Im Stickstoff erhitzt zieht sie sich ein wenig zusammen, ohne das Aussehen zu verändern. Das Pulver wird dagegen grün und kann an der Luft erhitzt werden, ohne sein Gewicht zu verändern. Der violette Niederschlag ist also ein Hydrat des grünen Oxyds. Wird das Waschen mit Wasser nicht lange genug fortgesetzt, so hält der Niederschlag eine kleine Menge von Oxalsäure zurück und man erhält nach der obigen Behandlung eine Substanz, deren Pulver schwarz war und welche an der Luft erhitzt grün wird, indem sie einige Tausendtel Sauerstoff aufnimmt. Um seine Zusammensetzung zu bestimmen, wurde die Kohlensäure bestimmt, welche die Substanz beim Erhitzen im Sauerstoffgas

*) Journ. f. prakt. Chem. **39**, 211.

) Ann. de chim. et phys. [3] **5 und diese Ann. **43**, 295.

entwickelte und die von der Oxalsäure herrührte. Diese stand im Verhältniß zu dem von der schwarzen Substanz beim Glühen absorbirten Sauerstoff. Man muß diese Substanz daher als ein inniges Gemenge von grünem Oxyd und Urau betrachten.* Dieselbe schwarze Substanz erhielt Ebelmen, als das durch Reduction des Uranyloxalats mittelst Wasserstoff dargestellte Urandioxyd an der Luft bei 120 bis 200° erhitzt wurde. Das Dioxyd nahm beständig an Gewicht zu, die Operation mußte jedoch 12 bis 15 Stunden fortgesetzt werden, als Ebelmen mit 3 bis 4 g arbeitete; es bildete sich dann grünes Oxyd, das ohne weitere Gewichtszunahme bis zum Glühen erhitzt werden konnte. Da er niemals übereinstimmende Resultate erhalten konnte, so betrachtete er die schwarze Substanz als ein inniges Gemenge von U_3O_8 und UO_2 . Es mag jedoch hier erwähnt sein, daß Ebelmen in einer ein Jahr später *) veröffentlichten, sehr werthvollen, allerdings erst in der jüngsten Zeit von Blomstrand **) richtig interpretirten Analyse des Uranins (Pechblende), die Anwesenheit eines Oxyds U_2O_5 oder U_5O_{12} in diesem Mineral als sehr wahrscheinlich bezeichnet.

C. Rammeisberg ***) wiederholte die Versuche Pélégot's und gelangte hierbei zu dem Resultate, daß U_3O_8 die einzige Verbindung der beiden Oxyde UO_3 und UO_2 sei. Er bereitete zu diesem Zweck Uranoxydoxydul aus krystallisirtem Urannitrat durch Glühen und studirte das Verhalten dieses Productes gegen Sauerstoff in der Hitze. In gleicher Weise untersuchte er Uranoxydoxydul, welches er durch heftiges Glühen von Uranyloxalat erhalten hatte; er spricht die Ver-

*) Ann. de chim. et phys. [3] 9, 498 (1843); Journ. f. prakt. Chem. 30, 414.

**) Journ. f. prakt. Chem. [2] 29, 191.

***) Pogg. Ann. 59, 1 (1843); im Auszug: Journ. f. prakt. Chem. 29, 234.

muthung aus, daß Pélégot durch einen Gehalt von Uranoxydul in seinem intermediären Oxyd zu dem abweichenden Resultat (U_2O_5) gelangt sei.

Hingegen glaubte B. Drenckmann *) eine Bestätigung der Pélégot'schen Angaben über die Existenz der in Rede stehenden *zwei* intermediären Sauerstoffverbindungen des Urans beibringen zu können. Die Ausgangsmaterialien von Uranyloxyd enthielten jedoch Wasser und in einem Fall auch Ammoniak. Zugleich muß die angewandte Menge Urandioxyd als zu klein bezeichnet werden, da die Differenz im Sauerstoffgehalt zwischen U_2O_5 und U_3O_8 zu gering ist, um bei nur etwa 0,2 g Substanz — von Drenckmann angewandte Menge — richtig beurtheilt zu werden. Derselbe Vorwurf trifft, wenn auch in etwas geringerem Maße, zwei andere Versuche Drenckmann's, welche dieser für die Existenzfähigkeit von U_2O_5 ins Feld führt. Er bediente sich zu diesen Versuchen eines Uranoxyduls, welches er nach der Wöhler'schen Methode **) erhalten hatte. Ich möchte nur bemerken, daß Drenckmann hierdurch vor Allem keine Garantie für die Reinheit seines Ausgangsmateriales geboten war. Das nach der Wöhler'schen Methode dargestellte Urandioxyd konnte sehr leicht etwas höheres Oxyd, ja selbst minimale Mengen von Uranat ***) enthalten haben.

Zuletzt griff Remelé †) gelegentlich seiner Untersuchungen über die geschwefelten Verbindungen des Urans“ die schwebende Frage nach der Existenz des Oxyds U_2O_5 auf. Er schließt sich der von Rammelsberg ausge-

*) Zeitschr. f. d. gesamt. Naturw. **17**, 113 (1861).

) Diese Annalen **41, 345.

***) Vgl. Darstellung der Uranate : Zimmermann, diese Ann. **213**, 285.

†) Pogg Ann. **124**, 125.

sprochenen Ansicht an, daß „sich beim Glühen von Uranverbindungen, welche keine anderweitige feuerbeständige Körper einschließen, im Grunde genommen nur das Oxyd U_3O_8 bildet.“ Belege durch Zahlen für diese Ansicht giebt er jedoch nicht.

Seit Drenckmann und Remelé liegen keine weiteren Untersuchungen über die Existenz von U_2O_5 vor. Die analytischen Lehrbücher empfehlen im Allgemeinen die Bestimmung des Urans als U_3O_8 , rathen aber, um sicher zu gehen, bei ganz genauen Analysen, die Reduction des U_3O_8 zu UO_2 wegen des wechselnden Sauerstoffgehaltes jener Verbindung nicht zu unterlassen. Die wenigen Autoren, welche sich in neuerer Zeit mit der Untersuchung des Urans beschäftigt haben, nehmen theils U_2O_5 , theils U_3O_8 als Endproduct beim Glühen von Uranverbindungen an. So schreibt A. Smitheells *) in seiner Arbeit über „einige Fluorverbindungen des Urans“ : „Bei allen Bestimmungen wurde das Uran als U_2O_5 gewogen, welches leicht rein erhalten werden kann, da es das Endproduct bei der Einwirkung intensiver Hitze auf die übrigen Oxyde bildet.“ — Ich selbst nahm in meinen „Untersuchungen über das Uran“ U_3O_8 als Endproduct an.

Die Lehrbücher nehmen meist von beiden Oxyden Notiz. So heißt es bei Roscoe-Schorlemmer **) : „Schwarzes Uranoxyd oder Uranpentoxyd, U_2O_5 , entsteht, wenn man die anderen Oxyde des Urans oder Ammoniumuranat an der Luft glüht.“

Die vorstehenden höchst widersprechenden Angaben veranlaßten mich, die Untersuchungen über die Existenzfähigkeit von U_2O_5 und über die Beständigkeit von U_3O_8 aufzunehmen. Ich stelle die erhaltenen Resultate hier voran :

*) J. of the chem. Society, March 1883.

**) Ausführliches Lehrbuch II, (1879) 617.

1. Das U_3O_8 ist nur in dem Fall absolut beständig, wenn es in *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* Péligot's ist lediglich ein Gemenge, welches vorwiegend aus dem Oxyd 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 Präparats 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 Porcellanfläche *stets* grün. Die Verschiedenheit der Farbe wird demnach, wie dieses auch schon Rammelsberg und Remelé vermutheten, lediglich durch die Dichte des Präparats und die Höhe der Erhitzungstemperatur bedingt. Die gleiche Erscheinung zeigen eine ganze Reihe anderer Oxyde in gleicher Weise; ich erinnere nur an das Urandioxyd, welches einerseits durch Reduction des Uranylnitrats erhalten kastanienbraun, andererseits aus dem Oxalat dargestellt zimmtbraun ist; diese Farbenverschiedenheiten rühren, nach Péligot, ohne Zweifel von dem Aggregatzustand her.

1. Ueber die Reindarstellung und die Analyse des U_3O_8 .

Als Ausgangsproducte für die in Rede stehenden Versuche wurden verschiedene Uranverbindungen verwendet,

welche zum Zweck der Atomgewichtsbestimmung des Urans im Zustand möglicher Reinheit nach weiter unten näher zu beschreibenden Methoden dargestellt worden waren. Nachdem nämlich Uranyl-nitrat, resp. -oxalat, -hydroxyd oder Ueberuransäure durch Glühen in Uranoxydoxydul übergeführt waren, wurde letzteres durch reinen Wasserstoff unter Beobachtung aller der Vorsichtsmafsregeln, welche bei den Atomgewichtsbestimmungen ausführlich angegeben werden sollen, zu Urandioxyd reducirt. Sowohl das ursprüngliche Uranoxydoxydul als auch das daraus erhaltene Urandioxyd liefsen bei den verschiedenen Präparaten Verschiedenheiten in der Farbe erkennen, indem dieselbe von hell- bis dunkelgrün, resp. hellbraun bis dunkelbraun varirte. Das Urandioxyd wurde hierauf bis zur Gewichtsconstanz in reinem Sauerstoff erhitzt und auch erkalten gelassen und so Präparate von reinem U_3O_8 erhalten. Es wurde letzteres einerseits durch die Reduction des U_3O_8 zu UO_2 , andererseits durch directe Bestimmung des UO_2 im U_3O_8 festgestellt. Von den Autoren, welche sich bisher mit der Analyse des Uranoxydoxyduls beschäftigten, Arfvedson, Berzelius, Péligot, Rammelsberg, war stets nur der erstere Weg eingeschlagen worden. Die Reduction lieferte mir folgende Zahlen :

	Angew. U_3O_8	erhaltenes UO_2	Abnahme an Sauerstoff		
			gefunden	gefunden	berechnet
			g	pC.	pC.
1.	5,7652	5,5461	0,2191	3,80	3,78
2.	9,9994	9,6234	0,3760	3,76	3,78
3.	6,3201	6,0821	0,2380	3,77	3,78.

Nur Ebelmen *) bestimmte den Oxydationszustand des Urans im *Uranin* (Pechblende) gesondert und zwar auf die Weise, „dafs er die zu untersuchende Substanz mit einer bekannten Gewichtsmenge von Kaliumdichromat mengte und

*) Journ. f. prakt. Chem. **39**, 417; Ann. des Mines **12**, 590.

die Mischung mit reiner Chlorwasserstoffsäure behandelte. Das sich entwickelnde Chlor wurde in eine Auflösung von schwefliger Säure geleitet und die Menge des mit derselben gebildeten Baryumsulfats mit der, welche das Dichromat, wenn es allein angewendet worden wäre, gegeben hätte, verglichen.“

Die directe Bestimmung des UO_2 im Uranoxydoxydul führte ich durch Titration der bei der Zersetzung von U_3O_8 durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure erhaltenen Lösungen mittelst Kaliumpermanganat nach der Methode von Belohoubek *) aus.

Bestimmung von UO_2 im U_3O_8 durch Titration.

a) Einwirkung der Schwefelsäure auf U_3O_8 .

U_3O_8 wird bei längerem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure vollständig in Uranyl- und Uranosulfat übergeführt. Um eine theilweise Oxydation von Uranosulfat zu vermeiden, ist es nöthig, die Lösung in einem indifferenten Gase vor sich gehen zu lassen; nur auf solche Weise können scharfe Resultate erhalten werden.

Eine gewogene Menge (0,5 bis 1,5 g) wurde in ein Fractionirkölbehen gebracht und mit concentrirter Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,83) übergossen, hierauf die obere Oeffnung des Kölbehehs mit einem durchbohrten Kautschuckstopfen verschlossen und hierdurch in Verbindung gesetzt mit einem Kohlensäureapparat; das Kohlendioxyd wurde durch ein System von Reinigungsflaschen geleitet. Die seitliche Röhre des Kölbehehs war mit einer Flasche verbunden, welche concentrirte Schwefelsäure enthielt. Nachdem durch die Kohlensäure die Luft aus dem Kölbehen möglichst ver-

*) Journ. f. prakt. Chem. **99**, 231; Zeitschr. f. analyt. Chem. **6**, 120

drängt war, fing man mit dem Erhitzen an. Nach kurzer Zeit begann die Einwirkung der Schwefelsäure auf das U_3O_8 , indem sich zunächst eine klare grüne Lösung bildete. Später schied sich etwas weifs-grünliches, in der concentrirten Schwefelsäure schwer, in schwefelsäurehaltigem Wasser jedoch leicht lösliches Uranosulfat aus; nach circa 1 Stunde war die Einwirkung beendet. Die erkaltete Flüssigkeit wurde hierauf unter Umrühren in circa 1 Liter Wasser eingetragen und mit einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt titirt.

1 cbcm Kaliumpermanganatlösung = 0,000563 g Sauerstoff.

	Angew. Subst.	KMnO ₄ gebr.	Sauerstoff auf 100 Th.	
			gefunden	berechnet
1.	0,5520	18,65 cbcm	1,90	1,89
2.	1,0072	33,9 "	1,89	1,89
3.	1,2142	40,8 "	1,89	1,89.

b) Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf U_3O_8 .

Behandelt man U_3O_8 mit Chlorwasserstoffsäure in derselben Weise wie mit Schwefelsäure, so geht die Lösung nur sehr langsam vor sich. Hingegen wird dieselbe rasch erreicht, wenn man die genannte Uranverbindung im geschlossenen Rohr mit Chlorwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,135) — 5 bis 10 cbcm auf 0,5 bis 1,5 g U_3O_8 , — nachdem man vorher die atmosphärische Luft durch Kohlendioxyd verdrängt hat, auf 180 bis 200° erhitzt. Die erhaltene schön grüne Lösung wird mit circa 1 Liter Wasser verdünnt und nach dem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und von 50 cbcm einer 20 procentigen Manganosulfatlösung (siehe meine Modification der Margueritte'schen Methode *) mit Kaliumpermanganat titirt.

*) Diese Annalen 212, 307.

Titer der Permanganatlösung wie oben.

	Angew. Subst.	KMnO ₄ gebr.	Sauerstoff auf 100 Th.	
			gefunden	berechnet
1.	0,9472	31,8 chem	1,89	1,89
2.	1,4608	47,9 "	1,85	1,89
3.	0,7928	26,0 "	1,85	1,89.

Alle diese Versuche ergaben also, daß die vorliegenden Präparate als reines $U_3O_8 = UO_2 + 2UO_3$ betrachtet werden durften.

2. Ueber das Verhalten von U_3O_8 beim Erhitzen im Sauerstoffstrom und in der Luft.

Um die Beständigkeit von U_3O_8 unter verschiedenen Verhältnissen festzustellen, unternahm ich folgende Versuche:

1. 6,0766 g U_3O_8 wurden in einem Platintiegel im *Sauerstoffstrom* eine Stunde lang über dem Gebläse erhitzt und das Durchleiten des Sauerstoffs bis zum vollständigen Erkalten des Tiegels fortgesetzt. Die Wägung ergab hierauf 6,0765 g, gegenüber der ersteren eine Differenz von 0,0001 g. Das U_3O_8 war mithin völlig constant geblieben.

2. Dieselbe Menge wurde hierauf eine halbe Stunde in einem trockenen und reinen *Luftstrom* auf das Heftigste über dem Gebläse geglüht und im Luftstrom erkalten gelassen.

Gewicht vor d. Versuch	Gewicht nach d. Versuch	Abnahme
6,0765 g	6,0751 g	0,0014 g

3. Das U_3O_8 wurde hierauf eine halbe Stunde über dem Gebläse im *Luftstrom* geglüht und der Tiegel, wie Péligot verfahren hatte, rasch auf eine dicke Eisenplatte gesetzt, um das Erkalten zu beschleunigen; bis zum vollständigen Erkalten des Tiegels wurde Luft durch denselben geleitet. Gewicht des U_3O_8 :

vor dem Versuch	nach dem Versuch	Abnahme
6,0751 g	6,0731 g	0,0020 g

4. Das Uranoxydoxydul wurde im verschlossenen Tiegel

eine halbe Stunde über dem Gebläse geglüht (ohne einen Luftstrom durchzuleiten) und das Erkalten des Tiegels durch Aufsetzen auf eine Eisenplatte beschleunigt.

Gewicht des U_3O_8		Zunahme
vor dem Versuch	nach dem Versuch	
6,0731 g	6,0743 g	0,0012 g.

5. Wie 4.

Gewicht des U_3O_8		Abnahme
vor dem Versuch	nach dem Versuch	
6,0743 g	6,0726 g	0,0017 g.

Die Abnahme des U_3O_8 bei den letzten drei Versuchen, nachdem es $1\frac{1}{2}$ Stunde geglüht und nach dem Vorgang Péligot's jedesmal rasch abgekühlt worden war, betrug demnach nur 0,0025 g = 0,04 pC. Sauerstoff, die Gesamt-abnahme bei den vorstehenden fünf Versuchen, während welcher das U_3O_8 drei Stunden auf das Heftigste geglüht worden war, belief sich auf 0,004 g = 0,07 pC. Sauerstoff.

Bei einer zweiten Reihe von Versuchen wurde das U_3O_8 fünfmal je 30 Minuten heftig über dem Gebläse geglüht und hierbei folgende Zahlen erhalten :

Gewicht des U_3O_8		Abnahme
vor dem Versuch	nach dem Versuch	
11,0378 g	11,0298 g	0,0080 g.

Es fand also bei jedesmaligem Glühen eine durchschnittliche Abnahme von 0,0016 g = 0,07 pC. statt. Hierdurch war bereits der Beweis geliefert, daß das U_3O_8 zwar schon beim heftigen Glühen an der Luft Sauerstoff verliert, daß aber die Abnahme eine nur geringe ist. Wir dürfen also bei der analytischen Bestimmung des Uraus als Uranoxydoxydul selbst nach starkem Glühen an der Luft dieses getrost als U_3O_8 in Rechnung setzen.

Durch die obigen Versuche war aber weiter bewiesen worden, daß von einer Bildung eines U_2O_5 wenigstens in der Zeit von drei Stunden, während welcher das Präparat der höchsten Temperatur ausgesetzt worden war, nicht entfernt

die Rede sein kann, indem der Bildung von U_2O_5 eine Gewichtsabnahme des U_3O_8 von 0,95 pC. Sauerstoff hätte entsprechen müssen. Das Verfahren Péligot's, den Tiegel, in welchem das Uranoxydoxydul schwach geglüht worden war, durch Aufstellen auf eine Metallplatte rasch zum Abkühlen zu bringen und dadurch die erneute Aufnahme von Sauerstoff möglichst auszuschließen, muß natürlich als ein höchst unvollkommenes bezeichnet werden. Denn um zu beweisen, daß sich beim gewöhnlichen Glühen des U_3O_8 an der Luft wirklich ein niederes Oxyd bildet, wäre es jedenfalls richtiger gewesen, den Zutritt der Luft beim Erkalten ganz auszuschließen, das Product mithin in einem indifferenten Gase erkalten zu lassen. Dieses geschah bei den folgenden drei von mir angestellten Versuchen.

6. Reines U_3O_8 wurde circa eine Stunde heftig über dem Gebläse geglüht. Während des Entfernens der Flamme wurde in den durchbohrten Deckel des Platintiegels ein Gaseinleitungsrohr eingesetzt und mittelst desselben *reiner* Stickstoff (siehe bei der Atomgewichtsbestimmung des Urans) eingeleitet, bis der Tiegel vollständig erkaltet war. Das Erkalten beschleunigte man durch Aufsetzen des Tiegels auf eine Eisenplatte.

Gewicht des U_3O_8		Abnahme
vor dem Versuch	nach dem Versuch	
5,9308 g	5,9227 g	0,0081 g = 0,14 pC.

7. Wie 6.

Gewicht des U_3O_8		Abnahme
vor dem Versuch	nach dem Versuch	
5,9227 g	5,9212 g	0,0015 g = 0,03 pC.

8. Wie 7.

Gewicht des U_3O_8		Abnahme
vor dem Versuch	nach dem Versuch	
5,9212 g	5,9206 g	0,0006 = 0,01 pC.
Gesamtabnahme = 0,18 pC. Sauerstoff.		

Versuch 6, 7, 8 lieferten den Beweis, daß in der That

eine Zersetzung des U_3O_8 stattfindet, indem Sauerstoff abgegeben wird und zwar erheblich mehr als dieses bei den früheren Versuchen zu Tage trat; bei diesen wurde offenbar der während des Glühens abgegebene Sauerstoff beim Erkalten, auch beim raschen Aufsetzen des Tiegels auf eine Metallplatte, zum Theil wieder absorbiert, was beim Erkalten im indifferenten Gas vermieden wird. Von den vorstehenden drei Versuchen zeigt jedoch nur Versuch 6 einen erheblichen Sauerstoffverlust (0,14 pC.), während die beiden folgenden nur geringere Abnahmen (0,03 pC. resp. 0,01 pC.) erkennen ließen, ein Umstand, der zur Annahme eines Gleichgewichtszustands in der Zersetzung und Rückbildung von U_3O_8 führen muß. Dieses Verhalten des U_3O_8 veranlaßte mich, weiter die Beständigkeit desselben beim Glühen im indifferenten Gas zu prüfen, denn dieser Weg mußte ja Aufschluß geben über die Existenzfähigkeit des Oxyds U_2O_5 , welches nach Péligot keine weitere Zersetzung erleiden soll.

3) Ueber das Verhalten von U_3O_8 beim Erhitzen in indifferenten Gasen.

Als indifferente Gase dienten bei den folgenden Versuchen Kohlendioxyd und Stickstoff. Bezüglich der Reindarstellung und Trocknung derselben verweise ich auf die im Abschnitt „über das Atomgewicht des Urans“ dieser Abhandlung gemachten Angaben. Durch den Platintiegel, in welchem man U_3O_8 eingewogen hatte, wurde Kohlendioxyd resp. Stickstoff geleitet, bis die Luft möglichst verdrängt war und dann mit dem Erhitzen begonnen. Zunächst wurde der Tiegel über einem Bunsen'schen Dreibrenner und später über dem Gebläse geglüht; auch während des Erkaltes wurde ein lebhafter Strom des betreffenden indifferenten Gases durch den Tiegel geleitet.

a) Versuche mit Kohlendioxyd.

Angewendete Menge U_3O_8 : 12,8892 g.

Versuchs-Nr.		Zeit Minuten	Gewicht von U_3O_8 nach dem Versuch g	Abnahme	
				g	pC.
1.	Glühen über dem Dreibrenner	45	12,8643	0,0249	0,19
2.	" " " "	"	12,8599	0,0044	0,03
3.	" " " "	"	12,8589	0,0010	0,01
			Gesammtabnahme 0,23		

Versuch 1 zeigte eine sehr große Gewichtsabnahme des Oxydes, während in 3 nur eine kleine Differenz gegen Versuch 2 auftrat. Versuch 1 läßt zugleich erkennen, daß schon eine bedeutend geringere Erhitzung als die mit dem Gebläse erzielte im Stande ist, einen Theil des U_3O_8 zu zersetzen, offenbar an der heißesten Stelle des Tiegels liegenden; daher auch die kleine Abnahme bei Versuch 2 und 3. Berechnet man das der Gesamtabnahme (0,23 pC.) entsprechende Oxyd, so gelangt man zu einem Oxydoxydul $U_3O_{21} = 5 UO_3 + 3 UO_2$.

Es wurde hierauf das Leuchtgasgebläse als Erhitzungsquelle benutzt :

Versuchs-Nr.		Zeit Minuten	Gewicht des U_3O_8 nach dem Versuch g	Abnahme	
				g	pC.
4.	Glühen über dem Gebläse	70	12,8254	0,0335	0,26

Die Gesamtabnahme betrug jetzt schon 0,49 pC. Sauerstoff, ungefähr die Hälfte der für den Uebergang von U_3O_8 zu U_3O_5 berechneten Menge = 0,95 pC.

Versuchs-Nr.		Zeit Minuten	Gewicht des U_3O_8 nach dem Versuch g	Abnahme	
				g	pC.
5.	Glühen über dem Gebläse	60	12,8006	0,0248	0,19
6.	" " " "	90	12,7836	0,0170	0,13
7.	" " " "	60	12,7721	0,0115	0,09
8.	" " " "	60	12,7512	0,0209	0,16

Da die Gesamtabnahme bis jetzt sich auf 1,06 pC. belief, also um 0,11 pC. mehr betrug, als für die Bildung von U_2O_5 berechnet ist, so war hierdurch die Unrichtigkeit der Péligot'schen Angabe schon erwiesen. Beim Oeffnen des Tiegels liefs sich ein Unterschied in der Farbe des jetzt vorhandenen Oxydoxyduls, verglichen mit der des Ausgangsproducts nicht erkennen. Die Versuche wurden nun in derselben Weise wie bisher fortgesetzt, um festzustellen, ob etwa ein anderes intermediäres Oxyd sich bildet. Das Uranoxydoxydul verlor hierbei durchschnittlich bei jedesmaligem, etwa $\frac{1}{2}$ bis 1stündigem Glühen 0,015 bis 0,03 g Sauerstoff und wog nach 7 bis 8 stündigem Glühen 12,4365 g. Die Gesamtabnahme betrug jetzt also 0,4527 g = 3,51 pC. Sauerstoff.

Bei der Fortsetzung der Versuche ging die Abnahme sehr langsam vor sich, indem sie bei einstündigem Glühen durchschnittlich 0,002 bis 0,005 g betrug, bis schliesslich völlige *Constanz des Gewichts* eintrat.

Gewicht des Endproducts	Gesamtabnahme
12,4189 g	0,4703 g = 3,65 pC.

Da für den Uebergang von U_3O_8 in UO_2 eine Abnahme von 3,78 pC. Sauerstoff berechnet ist, so war also *das U_3O_8 fast vollständig beim Erhitzen im Kohlendioxydstrom in UO_2 und Sauerstoff zersetzt* worden. Schon bei einem Gewichtsverlust von circa 2,5 pC. Sauerstoff besafs das Uranoxydoxydul durch die ganze Masse eine grauröthliche Farbe. Das Endproduct besafs die charakteristische braune Farbe des Urandioxyds, an der Oberfläche mit einem Stich in's Graue. Der Strich auf unglasirtem Porcellan war braun. Um zu constatiren, ob noch eine weitere Abgabe von Sauerstoff bei Anwendung von Wasserstoff als Reductionsmittel stattfindet, wurde ein Theil der Uranverbindung im Wasserstoffstrom geglüht und im Kohlensäurestrom erkalten gelassen :

Gewicht der Substanz		Abnahme
vor dem Versuch	nach dem Versuch	
6,0598 g	6,0490 g	0,0108 g = 0,17 pC.

Das Product sah nach der Behandlung mit Wasserstoff vollkommen braun aus. Der Gesamtverlust an Sauerstoff betrug jetzt 3,82 pC., d. i. 0,04 pC. mehr als für UO_2 berechnet ist. Der Grund, weshalb nicht schon im Kohlendioxydstrom eine absolut vollständige Zersetzung des U_3O_8 zu UO_2 und Sauerstoff erfolgt ist, dürfte darin zu suchen sein, daß die oben aufliegenden Partien der ziemlich großen Substanzmenge nicht auf die nöthige Zersetzungstemperatur erhitzt werden konnten, da ja auch der eintretende Strom von Kohlendioxyd eine, wenn auch geringe Abkühlung hervorrufen mußte. Zur Controle wurde das erhaltene Urandoxyd durch halbstündiges Erhitzen im Sauerstoffstrom über dem Dreibrenner zu U_3O_8 oxydirt mit folgendem Resultat :

Gewicht des UO_2	U_3O_8 erhalten	Sauerstoffaufnahme auf 100 Theile	
		gefunden	berechnet
6,0490 g	6,2883 g	3,96	3,94.

Es wurde noch eine zweite Versuchsreihe angestellt, indem reinstes U_3O_8 im Kohlensäurestrom geglüht wurde und zwar mit demselben Resultate : das U_3O_8 ging in UO_2 über.

Angewandte Menge $\text{U}_3\text{O}_8 = 2,6430$ g.

1. Der Tiegel wurde 30 Minuten an der Luft über dem Gebläse geglüht :

Gewicht des U_3O_8 nach dem Versuch	Abnahme an Sauerstoff
2,6400 g	0,003 g = 0,11 pC.

2. Wie 1.

Gewicht des U_3O_8 nach dem Versuch	Abnahme an Sauerstoff
2,6389 g	0,0011 g = 0,04 pC.

3. Wie 2., blieb constant.

4. Eine halbe Stunde heftig an der Luft geglüht, dann während des Erhaltens Kohlensäure übergeleitet und der Tiegel auf eine Metallplatte gestellt :

Gewicht nach dem Versuch	Abnahme an Sauerstoff
2,6360 g	0,0029 g = 0,11 pC.

5. Wie 4. Gewicht blieb constant.

6. Der Tiegel wurde jetzt im Kohlendioxydstrom auf das Heftigste geglüht. Das Erkalten erfolgte ebenfalls im indifferenten Gas und wurde beschleunigt durch Aufsetzen des Tiegels auf eine dicke Metallplatte. Das Erhitzen dauerte in der Regel $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde.

	Gewicht nach dem Versuch	Abnahme an Sauerstoff
	2,6205 g	0,0155 g = 0,59 pC.
7. Wie 6.		
	2,6095 g	0,0110 g = 0,42 "
8. Wie 6.		
	2,5975 g	0,0120 g = 0,46 "
9. Wie 6.		
	2,5820 g	0,0155 g = 0,59 "
10. Wie 6.		
	2,5695 g	0,0125 g = 0,48 "
11. Wie 6.		
	2,5620 g	0,0075 g = 0,29 "
12. Wie 6.		
	2,5575 g	0,0045 g = 0,18 "
13. Wie 6.		
	2,5500 g	0,0075 g = 0,29 "
14. Wie 6.		
	2,5475 g	0,0025 g = 0,10 "

Die Gesamtabnahme betrug jetzt 3,66 pC. Bei erneutem Glühen blieb das Gewicht völlig constant, auch als für die vollständige Reinigung des Kohlendioxyds vom Sauerstoff die möglichste Sorge durch Einschaltung von Chromochloridflaschen, durch Ueberleiten über Kupfer und Kupferoxyd aufgewendet worden war. Als jedoch im Wasserstoffstrom erhitzt wurde, ergab sich folgendes Resultat :

15.

Gewicht nach dem Versuch	Abnahme an Sauerstoff
2,5492 g	0,0042 g = 0,17 pC.

Der Gesamtverlust an Sauerstoff belief sich jetzt auf 3,83 pC.; mithin war vollständige Reduction zu UO_2 eingetreten. Das Product war tief schwarzbraun; es erinnerte sehr an stark geblühtes Fe_2O_3 .

b) Versuche mit Stickstoff.

Die Versuche über das Verhalten des U_3O_8 beim Erhitzen in einem anderen indifferenten Gase, dem Stickstoff, wurden genau in derselben Art ausgeführt, wie bei Anwendung des Kohlendioxyds ausführlich beschrieben wurde. Es sei mir nur gestattet, die wichtigsten Daten aus einer Versuchsreihe hier zusammenzustellen.

Angewendete Menge U_3O_8 : 6,0726 g.

Versuchs-Nr.		Zeit Minuten	Gewicht des U_3O_8 nach dem Versuch g	Sauerstoff- abnahme	
				g	pC.
1.	Glühen ü. d. Dreibrenner	30	6,0663	0,0063	0,1
2.	" " " Gefläse	120	6,0260	0,0403	0,66
3.	" " " "	150	5,9800	0,0460	0,76
4.	" " " "	120	5,9342	0,0458	0,75
5.	" " " "	180	5,8701	0,0641	1,08
6.	" " " "	120	5,8476	0,0225	0,38
7.	" " " "	60	5,8459	0,0017	0,03
8.	" " " "	60	5,8456	0,0003	0,01
Gesamtabnahme				0,2270	= 3,77.

Für UO_2 berechnete Abnahme 3,78.

Das U_3O_8 zersetzte sich demnach, wie vorauszusehen war, im Stickstoff geblüht ebenfalls vollständig in UO_2 , ohne dafs ein bestimmtes Zwischenproduct entstand. Das Endproduct besafs die braune Farbe des Urandioxyds und mufste der erhaltenen Zahl nach vollkommen rein sein. In der That zeigte es, als es zur Controle im Wasserstoffstrom geblüht wurde, nur eine höchst unbedeutende Gewichtsabnahme.

Gewicht des Urandioxyds		Differenz	auf 100 Theile
vor dem Versuch	nach dem Versuch		
5,8456 g	5,8454 g	0,0002 g	0,003.

Die Farbe des Präparats blieb hierbei vollkommen unverändert. Da es für die Erklärung der im Vorhergehenden erhaltenen Resultate besonders von Interesse sein mußte, festzustellen, wie rasch eine nicht zu kleine Menge Urandioxyd durch Erhitzen an der Luft in U_3O_8 übergeführt werden kann, wurde die soeben erhaltene Menge UO_2 folgenden Versuchen unterworfen.

Angewendete Menge Urandioxyd : 5,8454 g. Für den Uebergang von UO_2 in U_3O_8 berechnete Zunahme von 3,94 pC. Sauerstoff.

1. Nachdem das UO_2 eine halbe Stunde über dem Gebläse bei Zutritt von Luft geglüht worden war, wurde der Platintiegel durch Aufsetzen auf eine dicke Metallplatte rasch zum Abkühlen gebracht.

Gewicht nach dem Versuch	Sauerstoffaufnahme
5,9826 g	0,1372 g = 2,35 pC.

2. 40 Minuten an der Luft über einem einfachen Brenner geglüht, hierauf langsam (ohne den Tiegel auf die Metallplatte zu stellen) erkaltet :

Gewicht der Substanz nach dem Versuch	Sauerstoffaufnahme
6,0728 g	0,0922 g = 1,54 pC.

3. 15 Minuten wie 2. geglüht :

Gewicht der Substanz nach dem Versuch	
6,0740 g	0,0012 g = 0,02 „

4. 30 Minuten wie 3. geglüht :

Gewicht der Substanz nach dem Versuch	
6,0741 g	0,0001 g = 0,002 „

Gesamtzunahme = 3,912 pC.

Das Urandioxyd war demnach nahezu vollkommen in Uranoxydoxydul übergegangen, doch ist die Oxydation keineswegs als eine sehr rasch verlaufende zu bezeichnen, wie man vielfachen Angaben in der Literatur zufolge vermuthen sollte. Gelindes Erhitzen und langsames Erkalten befördert wesentlich den Proceß, was die früher erhaltenen Resultate nur bestätigen

kann. Da, wie vorher festgestellt wurde, die Oxydation des Urancioxyds nur im Sauerstoffstrom eine vollständige ist, so wurde zur Controle auch hier das erhaltene Product auf solche Weise behandelt und hierbei eine Bestätigung der früheren Versuche erhalten.

Gewicht des Uranoxydoxyduls		Sauerstoff- zunahme
vor dem Versuch	nach dem Versuch	
6,0741 g	6,0756 g	0,0015 g = 0,03 pC.

Bei erneutem Erhitzen blieb das Gewicht constant. Die Gesammtzunahme bei den vorstehenden fünf Versuchen betrug 3,942 pC. Sauerstoff, welche Zahl zufällig genau mit der berechneten Menge übereinstimmt.

Durch die vorliegende Untersuchung wurde die Möglichkeit der Bildung einer constanten Verbindung, welche zwischen den beiden Oxyden UO_2 und U_3O_8 liegen würde, widerlegt. Péligot's Beobachtung war nur insofern richtig, als sie die verhältnißmäßig geringe Beständigkeit des U_3O_8 betrifft. Ebenso haben sich die Annahmen Rammelsberg's und im Besonderen diejenigen Remelé's bei der eingehenden Untersuchung der Verhältnisse nur theilweise bestätigt. Es muß sich jedoch die Frage aufdrängen, durch welche Verhältnisse und Umstände Péligot bei seinen Versuchen Zahlen erhielt, welche die Existenz eines U_2O_5 sehr wahrscheinlich machten. Da nähere Angaben über die Zeitdauer der Erhitzung der einzelnen Präparate, ferner über die Erhitzungsquellen fehlen, indem z. B. nur angegeben ist, daß U_3O_8 in sehr starker Hitze (nach Berzelius*) in der Weifsgluth) unter Sauerstoffabgabe in U_2O_5 übergeht, so muß man annehmen, daß constante Fehlerquellen, z. B. reducirende Gase bei Anwendung eines Windofens, die Resultate beeinflussten,

*) Lehrb., 5. Aufl., Bd. 2, S. 786.

wie auch schon Gmelin vermuthet, ferner dafs genaues Einhalten der Erhitzungstemperatur und -zeit Péligot bei seinen Versuchen *annähernd* dasselbe Resultat erreichen liefsen. Die Resultate der Reduction des U_2O_5 zu UO_2 durch Wasserstoff schwankten bei ihm zwischen 2,7 und 3,1 pC. Verlust an Sauerstoff (berechnet = 2,8 pC.), diejenigen der Reduction des U_3O_8 zu U_2O_5 zwischen 0,7 und 1,0 pC. (berechnet = 0,93 pC.). Dagegen zeichnen sich seine Resultate bei der Reduction des U_3O_8 zu UO_2 und umgekehrt die der Oxydation des letzteren zu U_3O_8 durch grofse Genauigkeit aus. Es wurde in zwei Versuchen gefunden 3,7 und 3,9 pC. Sauerstoff (berechnet 3,7 pC.), resp. in drei Versuchen 4,0, 4,0 und 3,9 pC. (berechnet 3,9 pC.).

Ich bemerke hier noch, dafs eine Einwirkung der Flammengase, welche vielleicht auf Péligot's oder Rammelsberg's Versuche einigen Einflufs gehabt hat, bei meinen Versuchen absolut nicht stattfinden konnte. Dieses wird dadurch bewiesen, dafs Metalloxyde, welche sehr leicht durch Flammengase reducirt werden, wie reines Nickel- und Kobaltmonoxyd, auch bei stundenlangem Glühen unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie sie hier vorlagen, das Gewicht nicht veränderten. Ueberdies sei noch auf die oben angeführten Versuche hingewiesen, welche erkennen lassen, dafs selbst in einer oxydirenden Atmosphäre, der Luft, die Zersetzung schon lebhaft vor sich geht.

Die allmähliche Zersetzung des U_3O_8 bei hoher Temperatur, vor Allem im indifferenten Gasstrom, findet eine vollständige Analogie in dem Verhalten anderer Metalloxyde, z. B. der Oxyde des Kobalts. Wie Russell*) gefunden hat und ich durch eingehende Studien betreffs der Atomgewichtsbestimmung dieses Metalles bestätigen konnte, gelingt es, die

*) Diese Annalen **186**, 322.

höheren Oxyde des Kobalts durch Erhitzen im Stickstoff- oder Kohlendioxidstrom vollständig in *reines* Kobaltoxyd zu verwandeln, während beim Glühen der höheren Oxyde des Kobalts für sich an der Luft stets Schwankungen im Gewicht eintraten; denn ein Theil des bei der höheren Temperatur zersetzten Oxyds entstand wieder beim Abkühlen der Substanz. Für die Zersetzung der höheren Oxyde des Nickels genügt es nach Russell vollkommen, möglichst hohe Temperatur anzuwenden; es resultirt dann reinstes Nickelmonoxyd.

II. Ueber das Atomgewicht des Urans.

(Oxydation des Urandioxyds zu Uranoxydoxydul.)

Nachdem durch die im Vorhergehenden mitgetheilten Versuche festgestellt worden war, unter welchen Bedingungen das U_3O_8 constante Zusammensetzung besitzt, begann ich mit der Atomgewichtsbestimmung des Urans, indem ich mich der schon von anderen Chemikern angewandten Methode der Reduction des Uranoxydoxyduls zu Urandioxyd durch Wasserstoff bediente. Eine Kritik dieser Methode soll am Schlusse dieses Abschnittes erfolgen.

1. Ueber die Reindarstellung der bei den Atomgewichtsbestimmungen verwendeten Uranverbindungen.

Behufs der Darstellung reiner Uranverbindungen ging ich von dem käuflichen Uranylhdroxyd aus, welches nach dem von mir früher ausführlich mitgetheilten Verfahren *) einer Combination der Arfvedson'schen **) und Péligot'schen Methode zunächst in reines Uranoxydoxydul übergeführt wurde. Die Verunreinigungen des Handelsproductes bestanden in

*) Diese Annalen **213**, 288.

) Berz. Jahr. **3, 122 und Pogg. Ann. **1**, 247.

relativ sehr viel Arsensäure, Ferrioxyd und Ammoniak, wenig Kieselsäure, Kupfer-, Blei-, Aluminiumoxyd und fixen Alkalien, endlich in geringen, aber deutlich nachweisbaren Mengen von Molybdänsäure und Oxyden des Mangans und *Thalliums*. Das letztgenannte Element, dessen Gegenwart in mehreren aus verschiedenen Fabriken bezogenen Proben von Uranylhydroxyd sowohl durch Reactionen auf nassem, als auch auf trockenem Wege (Spectralanalyse) unzweifelhaft festgestellt wurde, war bisher als Begleiter des Urans im Uranpecherz — dem Ausgangsmaterial für die Darstellung aller Uranverbindungen — soweit ich aus der Literatur ersehen kann, nicht aufgefunden worden. Es wäre deshalb interessant, bei erneuten Analysen jenes Minerals auf die etwaige Anwesenheit von Thallium Rücksicht zu nehmen, da möglicherweise dieses Element das Blei im Uranpecherz theilweise vertritt, was mit der Gröfse ihrer Atomgewichte (Tl 204, Pb 206) und ihrer Stellung im periodischen System wohl vereinbar wäre.

Das Uranoxydoxydul, welches bei dem oben erwähnten Verfahren resultirt, wurde behufs weiterer Reinigung in folgender Weise in verschiedene Uranverbindungen übergeführt, wobei ich bemerke, dafs, wenn nur irgend möglich, ausschliesslich mit Platingeräthschaften gearbeitet wurde.

A. *Darstellung von Uranyloxalat* *). — Nachdem ein Theil des Uranoxydoxyduls mit Salpetersäure behandelt worden war, wurde die erhaltene Lösung auf dem Wasserbad völlig zur Trockene abgedampft und hierauf der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die wässerige concentrirte Lösung versetzte man mit einer Lösung von Oxalsäure, welche durch Zersetzung des nach der Angabe Kekulé's **) dargestellten

*) Siehe Peligot, diese Ann. 43, 281; Ebelmen, diese Ann. 43, 287.

**) Lehrbuch 2, 15.

Oxalsäureäthyläthers gewonnen worden war. Die Reinheit der angewandten Oxalsäure erwies sich dadurch, daß 9 g derselben in einer Platinschale erhitzt nicht den geringsten Rückstand hinterließen. Der sich ausscheidende gelbe kristallinische Niederschlag von Uranyloxalat — $(\text{UO}_2)\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ — wurde nach dem Auswaschen mit mäßig warmem Wasser getrocknet und in einer Platinschale anfänglich über dem Dreibrenner, schließlich sehr heftig und unter beständigem Umrühren geglüht. Das so erhaltene Uranoxydoxydul wurde nochmals dem gleichen Verfahren unterworfen und das Endproduct zu den Bestimmungen IV, V und VI verwendet.

B. *Darstellung von Ueberuransäure.* — (Methode von Fairley.) *). Nachdem die salpetersaure Lösung von U_3O_8 , wie in A. beschrieben, zur Trockene gebracht worden war, wurde die wässrige Auflösung des Rückstandes mit einer zur vollständigen Fällung des Urans bei weitem nicht genügenden Menge von Wasserstoffsuperoxyd, das nach Thomsen's **) Angabe aus Baryumhyperoxydhydrat bereitet worden war, zusammengebracht. Die nach kurzer Zeit ausgefällte Ueberuransäure ($\text{UO}_8\text{H}_8 = \text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht, wie in A. angegeben. Das resultirende U_3O_8 fand bei den Versuchen I und II Verwendung. Die von dem Niederschlage abgegossene Uranylнитratlösung wurde mit einer weiteren, jedoch nicht überschüssigen Portion von Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und der hierbei sich ausscheidende Niederschlag ebenso wie vorher behandelt. Das Endproduct (U_3O_8) diente zu Versuch III. Auf Versuche, die Ueberuransäure zu Atomgewichts-

*) Journ. of the chem. Society 331, (1877 Vol. I) 127; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1877, 297.

**) Ber. d. d. chem. Gesellschaft 7, 74.

bestimmungen des Urans zu verwenden, soll später zurückgekommen werden.

C. Das in den folgenden Versuchen mit C. bezeichnete U_3O_8 war in folgender Art erhalten. Das Ausgangsproduct — U_3O_8 — wurde einer abermaligen Auflösung in Salpetersäure und das hierbei entstehende Uranylnitrat einer wiederholten Behandlung mit Aether unterworfen; die hierauf aus der ätherischen Lösung sich abscheidende Krystallmasse wurde sehr heftig über dem Gebläse geglüht. Den Rückstand erwärmte ich wiederholt mit verdünnter Salzsäure, um etwa vorhandene Verunreinigungen zu entfernen, wusch mit Wasser aus und glühte abermals stark. Dieses Präparat wurde bei Versuch VII und VIII verwendet.

D. *Fällung von Uranylhydroxyd durch Quecksilberoxyd.* — Versetzt man eine Lösung von Uranylnitrat mit geschlämmtem Quecksilberoxyd, so wird auch nach längerem Kochen keine Spur von Uranylhydroxyd abgeschieden. Mischt man dagegen Lösungen von Uranylnitrat und Chlornatrium zusammen oder verwendet man eine Uranylchloridlösung, erhalten durch wiederholtes Abdampfen der Lösung des Nitrats mit Salzsäure, so kann durch zugesetztes geschlämmtes Quecksilberoxyd das Uran rasch und vollständig als Hydroxyd abgeschieden werden. Ich benutzte dieses Verhalten der Uranylsalze, um Uranoxydoxydul nach einer vierten Methode für die Atomgewichtsbestimmungen darzustellen.

Reines geschlämmtes Quecksilberoxyd wurde nach der von Volhard *) gegebenen Vorschrift dargestellt. Das abgeschiedene Uranylhydroxyd wurde mit Wasser 25 bis 30 Mal gewaschen und hierauf durch Glühen in Oxydoxydul übergeführt, welches bei Versuch IX und X in Arbeit genommen wurde. Dieses Verhalten der Uranylsalze, sowie auch anderer

*) Diese Annalen 128, 331.

Metallsalze der Schwefelammoniumgruppe geschlämmtem Quecksilberoxyd gegenüber werde ich an anderer Stelle ausführlicher besprechen und hoffe dasselbe auch für die Analyse zu verwerthen *).

2. Ausführung und Resultate der Versuche.

Die Methode, welche ich zur Atomgewichtsbestimmung verwandte, bestand, wie schon angedeutet, darin, das Urandi-oxyd in Uranoxydoxydul überzuführen und aus der Zunahme an Sauerstoff das Atomgewicht des Metalls zu berechnen. In einigen Fällen wurden die auf solche Weise erhaltenen Resultate durch die Reduction des entstandenen Uranoxydoxyduls zu Urandi-oxyd controlirt.

Die Reagentien, welche bei der Ausführung dieser Methode angewendet wurden, waren lediglich die vier Gase; Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd, über deren Darstellung und Reinigung Folgendes mitzuthellen ist:

Sauerstoff wurde in gewöhnlicher Weise durch Erhitzen von reinem Kaliumchlorat dargestellt. Zur Reinigung und Trocknung mußte er vier Bunsen'sche Waschflaschen, welche mit Natronlauge, concentrirter Kaliumpermanganatlösung und concentrirter Schwefelsäure gefüllt waren, und weiterhin mit Phosphorsäureanhydrid beschickte Röhren passieren. Letztere waren in der Mitte mit dem Trocknungsmittel gefüllt; an den beiden ausgezogenen Enden befanden sich zunächst Glaswolle und dann einige Schichten von Baumwollenspfpfen. Ich hatte mich bei solcher Vorrichtung dieses Trockenmittels mit ausgezeichnetem Erfolge bedient und nie eine Verunreinigung der Versuchssubstanzen durch Phosphorsäure entdecken können, wie dieses Roscoe **) bei Gelegenheit seiner „Untersuchungen über das Vanadin“ beobachtete.

*) Vgl. übrig. auch Volhard a. a. O.

**) Roscoe, diese Ann. Suppl. 6, 88.

Zur Darstellung des *Wasserstoffs* wurde das reinste Zink des Handels und reine verdünnte Schwefelsäure verwendet. Das entwickelte Gas leitete man zunächst durch ein System von Waschflaschen, welche der Reihe nach mit Natronlauge, Silbernitrat, concentrirter neutraler Kaliumpermanganatlösung, abermals mit Natronlauge und concentrirter Schwefelsäure gefüllt waren, hierauf über eine 60 cm lange Schicht glühenden Kupfers. An die mit Kupferspiralen und -pulver gefüllte Röhre schloß sich eine Waschflasche mit Natronlauge, um die minimalen Mengen vorhandenen Schwefelwasserstoffs, welcher in Folge des geringen Schwefelgehalts des Kupfers gebildet worden war, zu absorbiren. Hierauf mußte der Wasserstoff noch Waschflaschen mit concentrirter Schwefelsäure und weiterhin einen Chlorcalciumthurm, sowie ein langes Phosphorsäureanhydridrohr passiren. Der so gereinigte und getrocknete Wasserstoff war vollständig geruchlos, frei von Sauerstoff und reagierte selbst nach Stunden langem Durchleiten nicht auf Bleiacetatlösung.

Auch Seubert *) reinigte seinen Wasserstoff, indem er ihn zunächst durch angesäuerte Kaliumdichromatlösung, dann durch eine Lösung von Kaliumpermanganat, von Natronlauge und schließlich durch concentrirte Schwefelsäure hindurchgehen liefs. Russell **) hingegen benutzte zur Entwicklung des Wasserstoffs dünnes arsenfreies Zinkblech und leitete das Gas durch verdünnte Kalilauge, durch Silbernitratlösung, Schwefelsäure, sowie durch eine Uförmige Röhre, welche mit durch Schwefelsäure getränktem Bimsstein gefüllt war.

Die Anwendung des Kaliumpermanganats zur Reinigung des Wasserstoffs rührt von Eugen Schobig ***) her;

*) Diese Annalen 207, 25.

**) Daselbst 123, 327.

***) Journ. f. prakt. Chem. [2] 14, 289.

derselbe verwendete eine concentrirte neutrale Kaliumpermanganatlösung, um die den Wasserstoff verunreinigenden Arsen-, Antimon-, Phosphorwasserstoff, sowie Kohlenwasserstoffe zu zerstören. Das Kupfer hatte den Zweck, einerseits allen Sauerstoff, andererseits geringe noch vorhandene Mengen Arsenwasserstoff, sowie mitgerissene Spuren von Säuren zurückzuhalten. Dafs man übrigens nur durch glühendes Kupfer die letzten Spuren von Gasen, welche Wasserstoff auch bei Anwendung reiner Materialien verunreinigen, entfernen kann, ging aus einem allerdings sehr geringen gelben Beschlage hervor, welcher am Ende der Röhre nach mehrstündigem Durchleiten des Gases sichtbar wurde und aus Schwefelarsen bestand.

Stickstoff wurde bereitet: 1) durch Ueberleiten von völlig trockener und von Kohlensäure freier Luft über eine lange Schicht bis zur Rothgluth erhitzten Kupfers, 2) durch Erhitzen einer Auflösung von Kaliumdichromat, Chlorammonium, Natriumnitrit und Wasser. Der in beiden Fällen in P e p y s'sche Gasometer übergeführte Stickstoff wurde einer Reinigung unterworfen und zwar wurde derselbe 1) durch Waschflaschen, welche mit Kalilauge, Kaliumpermanganatlösung und concentrirter Schwefelsäure gefüllt waren, weiterhin nochmals über glühendes Kupfer und schliesslich durch die früher beschriebenen Trocknungsapparate geleitet. Der auf solche Weise gereinigte Stickstoff fand bei den Atomgewichtsbestimmungen Verwendung, um in demselben das durch Wasserstoff reducirte U_3O_8 erkalten zu lassen. Der nach 2) erhaltene Stickstoff, welcher bei den im ersten Abschnitt dieser Abhandlung beschriebenen Versuchen benutzt wurde, wurde behufs seiner Reinigung zunächst durch Flaschen, welche der Reihe nach gesättigte Ferrosulfatlösung, concentrirte Kaliumpermanganatlösung *) (zweimal), Kalilauge und Schwefelsäure

*) C. Böhmer, Zeitschr. f. anal. Chem. 23, 212 und A. Cavazzi,

enthielten geleitet, passirte dann eine lange Schicht rothglühenden Kupfers und schliesslich noch mit Phosphorsäureanhydrid beschickte Trocknungsapparate.

Was endlich das *Kohlendioxyd* betrifft, so wurde es aus reinem Marmor und verdünnter Chlorwasserstoffsäure dargestellt und behufs Reinigung *) durch eine Lösung von Natriumcarbonat, durch einen Brei von primärem Natriumcarbonat, durch concentrirte Schwefelsäure, über Phosphorpentoxyd geleitet; hierauf gelangte das Gas, um jede Spur von Sauerstoff zu entfernen, in eine lange Glasröhre, welche mit metallischem Kupfer in den bekannten verschiedenen Formen gefüllt war und zur Rothgluth erhitzt wurde. Endlich wurde das Gas durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Bei den unter Abschnitt I aufgeführten Versuchen wurde das Kohlendioxyd durch eine rothglühende Röhre geleitet, welche zur Hälfte mit metallischem Kupfer, zur anderen Hälfte mit einer Mischung von Kupferoxyd und Kupfer gefüllt war. Es geschah dieses, um dem Einwurf zu begegnen, dass das Kohlendioxyd Kohlenoxyd enthalten haben könne, gebildet durch die Einwirkung des glühenden Kupfers auf Kohlendioxyd, und dass dieses Kohlenoxyd auf das U_3O_8 hätte reducirend einwirken müssen.

Nach den vorstehenden beiden Methoden musste reines, vor Allem sauerstoffreies Kohlendioxyd erhalten werden. Die Beobachtung von Stas, dass in der Kupfer enthaltenden Röhre sich etwas Cuprochlorid absetze, kann ich bestätigen. Es geht wieder deutlich hieraus hervor, wie auferordentlich schwierig sich Gase in reinem Zustand darstellen lassen, da selbst bei Anwendung mehrerer mit Natriumcarbonat ge-

Memorien d. Akad. d. Wiss. d. Instit. zu Bologna u. Zeitschr. f. anal. Chem. **25**, 578.

*) Stas, Untersuchungen über d. Gas. d. chem. Prop. S. 178.

füllten Flaschen das durchstreichende Kohlendioxyd noch nicht ganz des Chlorwasserstoffs beraubt wurde, welcher aus dem Gasentwicklungsapparat stammt; erst durch glühendes Kupfer wurde der Chlorwasserstoff völlig zurückgehalten.

Dafs die Verschlüsse und Verbindungen der verschiedenen Gefäße u. s. w., welche die Gase zu durchstreichen hatten, mit möglichster Sorgfalt hergestellt und auf ihre Dichte geprüft worden waren, brauche ich nicht besonders zu bemerken, ebenso wenig dafs die verschiedenen Gase entsprechend lange Zeit durch das System von Waschflaschen u. s. w. geleitet wurden, bevor man mit dem eigentlichen Versuch begann, um sicher zu sein, dafs die atmosphärische Luft möglichst verdrängt war.

Die bei den Versuchen verwendeten Exsiccatoren waren stets mit Phosphorpentoxyd gefüllt. Bei den Wagungen wurde eine Schickert'sche Wage, welche bei 100 g Belastung noch 0,1 mg mit Sicherheit anzeigt, und ein Gewichtsatz benutzt, welcher durch Herrn Prof. v. Jolly nach dem Berliner Kilogramm justirt worden war. Die Wägungen wurden durchgehends erst ausgeführt, nachdem der geglühte Tiegel circa 1½ Stunden im Wagezimmer gestanden hatte, und zwar nach dem Verfahren der Schwingungsbeobachtung und Interpolation *).

Zur Ausführung der Versuche wurde zunächst eine bestimmte Menge Uranoxydoxydul, welches nach einer der oben beschriebenen Methoden dargestellt worden war, in einen mittelgroßen Platintiegel eingewogen; dieser war mit einem durchbohrten, möglichst gut schließenden Deckel versehen. In die Oeffnung des Tiegeldeckels wurde das unglasirte, mit dem Gasentwicklungsapparat in Verbindung stehende Porcellanrohr eingeführt. Um mechanisches Forttreiben

*) Siehe Kohlrausch, Leitf. d. prakt. Phys. 4. Aufl. S. 25.

von Substanztheilchen bei der Anwendung eines lebhaften, durch den Tiegel geleiteten Gasstromes zu vermeiden, wurde ungefähr in die Mitte des Tiegels ein sehr fein durchlöcherter Siebchen aus Platin eingesenkt, das mittelst Spangen aus demselben Metall am oberen Rand des Tiegels festgehalten wurde. Ich überzeugte mich durch mehrere Versuche von der absoluten Sicherheit, welche eine solche Einrichtung bietet; so wurden zum Beispiel 12,5384 g Uranoxydoxydul in den Tiegel gebracht und circa 60 Liter trockener reiner Luft so rasch als nur möglich durch denselben geleitet; das Gewicht der Substanz hatte sich hierbei nicht im Geringsten verändert.

Nachdem das Uranoxydoxydul in den Tiegel eingewogen war, wurde es zunächst durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in Urandioxyd übergeführt. Da diese Uranverbindung bei niedriger Temperatur dargestellt pyrophorisch ist, wurde die Reduction unter Anwendung des Gebläses vorgenommen. Das so erhaltene Urandioxyd, je nach dem Ausgangsmaterial verschieden braun gefärbt, ist luftbeständig und nicht hygroskopisch, wie durch folgenden Versuch bewiesen wird.

13,4297 g UO_2 wurden unter einem an mehreren Stellen durch kleine Unterlagen gehobenen Becherglase und an einem vor Staub geschützten Orte an der Luft stehen gelassen. Das Gewicht betrug am folgenden Tag 13,4297 g, nach 7 Tagen 13,4298 g und nach vier Wochen 13,4298 g, konnte also als constant betrachtet werden.

Das U_3O_8 wurde im Wasserstoffstrom über dem Gebläse lebhaft geglüht und hierauf im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom erkalten gelassen. Um dieses ohne Unterbrechung des Gasstroms ausführen zu können, wurde vor der mit Kupfer beschickten Glasröhre, welche beide Gase durchstreichen mußten, ein Gabelrohr angebracht, dessen einer Schenkel mit dem Kohlendioxydapparat, resp. dem mit Stickstoff ge-

füllten Gasometer, dessen anderer Schenkel mit dem Wasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung stand. Durch angebrachte Klemmschrauben liefs sich der Zutritt des einen Gases absperren, resp. reguliren. Nachdem zuerst Wasserstoff und Kohlensäure genügend lange Zeit durch das ganze System geleitet worden waren, wurde die zum Kohlensäureapparat führende Schraube geschlossen und nun das U_3O_8 im Wasserstoffstrom reducirt. Nach genügend langem Erhitzen wurde die Flamme entfernt und zu gleicher Zeit der Kohlensäure-Quetschhahn geöffnet, worauf nun noch kurze Zeit die beiden Gase gemischt den Platintiegel passirten. Man schlofs hierauf die zum Wasserstoffentwicklungsapparat führende Klemmschraube und liefs das UO_2 im lebhaften Strom von Kohlendioxyd völlig erkalten. Die Reduction des U_3O_8 geht sehr rasch vor sich; selbst bei der gröfsten Menge, welche bei einem Versuch verwendet wurde, war ein circa 30 Minuten anhaltendes Glühen im Wasserstoffstrom genügend. Gewichtsconstanz war in der Regel schon bei zweimaliger Behandlung im Wasserstoffstrom erreicht; nur selten war es nöthig, noch ein drittes Mal die Uranverbindung der Einwirkung des Wasserstoffs zu unterwerfen.

Nachdem auf das Genaueste das Gewicht des UO_2 bestimmt war, wurde das letztere im Sauerstoff zunächst über einem einfachen, dann dreifachen Bunsen'schen Brenner erhitzt und schliesslich das Product im lebhaften Sauerstoffstrom erkalten gelassen. Auch hier war die Gewichtsconstanz in der Regel schon bei zweimaligem Glühen erreicht. Die Farbe des Präparats war meist schwarzgrün bis schwarz, das Pulver stets charakteristisch grün.

Bei einigen, später näher zu bezeichnenden Versuchen wurde zur Controle der erhaltenen Zahlen das U_3O_8 durch Wasserstoff wieder zu UO_2 reducirt, unter Einhaltung der früher beschriebenen Vorsichtsmafsregeln.

Was nun die Berechnung des Atomgewichts aus den erhaltenen Resultaten betrifft, so bediente ich mich der von Meyer-Seubert in ihrer „Zusammenstellung der Atomgewichte der Elemente“ eingeschlagenen Methode, welche bekanntlich darauf beruht, daß „die Summe der in stöchiometrischen Verhältnissen stehenden Substanzmengen direct in Rechnung gestellt wird, so daß also jeder Versuch in dem Verhältniß der dazu verwendeten Substanzmenge bei der Berechnung zur Geltung gelangt“ *). Es wäre sehr wünschenswerth, daß die Methode allgemeine Berücksichtigung und Anwendung finden würde, da sie entschieden in vielen Fällen zuverlässigere Zahlen als die bisher meist gebräuchliche Berechnungsweise liefern würde. Ich führe lediglich des Vergleichs halber die nach der früher eingehaltenen Methode berechneten Werthe bei den einzelnen Versuchen an.

Das Verhältniß der Atomgewichte des Wasserstoffs und des Sauerstoffs zu einander wurde als 1 : 15,96 angenommen, übereinstimmend mit Stas und Meyer-Seubert, obwohl ich nicht verhehlen kann, daß eine genaue Betrachtung der für das Atomgewicht des Sauerstoffs von verschiedenen Autoren erhaltenen Werthe die Richtigkeit eines etwas höheren Werthes, vielleicht 16, wahrscheinlicher machte, wie ja auch in neuester Zeit W. Ostwald**) und Clarke***) der Berechnung der Atomgewichte das Sauerstoffverhältniß 1 : 16 zu Grunde legten. Eine Wiederholung der Erdmann-Marchandschen †) Bestimmungen des Atomgewichts des Sauerstoffs wäre bei dieser Sachlage und in gegenwärtiger Zeit, wo die genaue Kenntniß des Atomgewichts so große Wichtigkeit erlangt hat, sehr zu begrüßen.

*) Seubert, diese Annalen **207**, 26.

**) Lehrbuch der allgemeinen Chemie 1884, I. Band, Seite 43.

***) Const. of Nat. V, 262.

†) Journ. f. prakt. Chem. **26**, 468 (1842).

Nummer des Versuchs	Präparat B*) (aus Urantetroxyd)		Sauerstoffaufnahme	
	UO ₂ g	U ₃ O ₈ g	g	pC.
I.	8,9363	9,2872	0,3509	3,927
II.	7,9659	8,2789	0,3120	3,929 (Maximum)
III.	12,4385	12,9270	0,4885	3,927

Nummer des Versuchs	Präparat A (aus dem Oxalat)		Sauerstoffaufnahme	
	UO ₂ g	U ₃ O ₈ g	g	pC.
-IV.	12,8855	13,3913	0,5058	3,925 (Minimum)
V. $\left\{ \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array} \right.$	5,7089	5,9331	0,2242	3,927

Das erhaltene U₃O₈ wurde im Wasserstoffstrom wieder reducirt mit folgenden Resultaten : 5,9331 g U₃O₈ gaben 5,7088 UO₂, verloren also 0,2243 Sauerstoff. Rechnet man diese Menge auf den Uebergang von UO₂ in U₃O₈ um, so erhält man eine procentische Zunahme von 3,929 Sauerstoff, also fast vollständig das bei V. 1) erhaltene Resultat; das Mittel aus beiden Versuchen wäre 3,928 pC. Sauerstoff.

VI.	9,6270	10,0051	0,3781	3,928
-----	--------	---------	--------	-------

Nummer des Versuchs	Präparat C (Uranyl nitrat dreimal mit Aether be- handelt und geglüht)		Sauerstoffaufnahme	
	UO ₂ g	U ₃ O ₈ g	g	pC.
VII.	13,1855	13,7036	0,5181	3,929 (Maximum)
VIII.	9,9973	10,3901	0,3928	3,929 "
Präparat D (mit HgO gefälltes U ₃ O ₈)				
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 Buchstaben A, B u. s. w. bezeichnen die nach den oben beschriebenen Methoden dargestellten Präparate von U₃O₈.

Die angeführten 10 Versuche ergaben so naheliegende Resultate, daß ich von einer gesonderten Berechnung der mit den vier verschiedenen Präparaten erhaltenen Werthe absehen zu dürfen glaubte und sämtliche Versuche auf einmal in Rechnung zog :

(Scheinbares Gewicht)	(Zahl der Versuche = 10)	
$3 \text{ UO}_2 : \text{U}_3\text{O}_8 = 104,0771 : 108,1650$	Minimum	Maximum
$= 1 : 1,03927 \text{ (76)}$	<u>1,03925</u>	<u>1,03929</u>
$\text{U}_8 = \frac{8 \text{ O} - 6 \text{ O} \cdot 1,03927}{1,03927 - 1} = \frac{1,76438}{0,03927} = 44,9295$		
$\text{U}_8 : \text{O} = 44,9295 : 1$	Minimum	Maximum
$\text{U} : \text{O} = 14,9765 : 1$	<u>14,9678</u>	<u>14,9851</u>
$\text{U} : \text{H} = 239,02 : 1$	238,89	239,16.

Nimmt man das Verhältniß der Atomgewichte des Sauerstoffs und Wasserstoffs = 16 : 1, so resultirt das Atomgewicht des Urans : 239,6. Nach der bisher üblichen Methode der Berechnung der Atomgewichte ergibt sich die Zahl 238,99, also fast vollkommen übereinstimmend mit der obigen (239,02).

Die Correction (C) auf den leeren Raum wird, wenn die Dichte des U_3O_8 (d_a) = 7,31 (Ebelmen) und diejenige des UO_2 (d_b) = 10,15 (Ebelmen) und die der trockenen Luft (δ) = 0,00118 bei 9° mittlerer Temperatur und 715 mm Barometerdruck angenommen werden, durch folgenden Werth ausgedrückt :

$$\begin{aligned}
 C &= \frac{1}{1,03927} \cdot \delta \cdot \frac{d_a - d_b}{d_a d_b} \\
 &= \frac{0,00118}{1,03927} \cdot \frac{7,31 - 10,15}{7,31 \cdot 10,15} \\
 &= - 0,00004 \text{ (3)}.
 \end{aligned}$$

Hieraus berechnen sich die wirklichen Gewichte :

$$\begin{aligned}
 (\text{w. G.}) \quad 3 \text{ UO}_2 : \text{U}_3\text{O}_8 &= 1 : 1,03931 \\
 \text{U}_8 : \text{O} &= 44,8776 : 1 \\
 \text{U} : \text{O} &= 14,9592 : 1 \\
 \text{U} : \text{H} &= 238,75 : 1.
 \end{aligned}$$

Die Differenz zwischen dem Minimum und Maximum der zur Berechnung des Atomgewichts benutzten zehn Versuche beträgt : $239,16 - 238,89 = 0,27$, also genau dieselbe Zahl, um welche das mittlere Atomgewicht (239,02) bei der Reduction vom scheinbaren auf wirkliches Gewicht vermindert werden müßte, so daß diese bei der Gleichheit der Versuchsfehler und der anzubringenden Correctur besser unterbleibt. Als Atomgewicht des Urans resultirt aus den obigen Versuchen 239,02, abgerundet 239.

III. Ueber Natriumuranylacetat und seine Verwendung zu Atomgewichtsbestimmungen des Urans.

Im Anschluß an obige Arbeiten zog Cl. Zimmermann auch das Natriumuranylacetat in den Kreis seiner Untersuchungen und versuchte die Eigenschaft desselben, sich beim Erhitzen in Natriumuranat — $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ — zu verwandeln, zu Atomgewichtsbestimmungen des Urans zu verwenden. Ein ähnlicher Versuch war früher schon von Rammelsberg *) angestellt worden. Derselbe giebt jedoch erstens nichts Näheres über die Darstellung seines Natriumuranylacetats an, während aus den Untersuchungen von Cl. Zimmermann hervorgeht, daß dieses Salz nur unter Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen und Anwendung absolut reiner Materialien chemisch rein erhalten werden kann. Zweitens bemerkt Rammelsberg, daß bei der einzigen Analyse, welche er ausführte, während der Umwandlung des Uranyl-natriumacetats in Natriumuranat ein theilweises Verstäuben der Substanz stattgefunden habe, wonach dieser Versuch Rammelsberg's wohl nicht als eine richtige Atomgewichtsbestimmung des Urans betrachtet werden darf.

*) Pogg. Ann. **66**, 91 (1845).

Ausführlichere Angaben über die Darstellung von Uranylacetat und seine Verbindungen mit anderen Acetaten verdanken wir J. Wertheim *). Auf seine Erfahrungen gestützt wurde von Cl. Zimmermann reines Natriumuranylacetat in folgender Weise dargestellt.

1) *Reindarstellung von Natriumuranylacetat.*

Die zur Darstellung desselben erforderlichen Präparate wurden folgendermaßen gereinigt.

Uranoxidoxydul, U_3O_8 , wurde auf gleiche Weise, wie dieses in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben wurde, erhalten.

Zur Darstellung von reinem *Natriumcarbonat* wurde primäres Natriumcarbonat mit kaltem Wasser übergossen und unter häufigem Umschütteln einen Tag stehen gelassen. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, auf der Pumpe möglichst trocken gesogen und in einer Platinschale stark geglüht. Das gebildete secundäre Natriumcarbonat wurde in Wasser gelöst, von geringen Mengen unlöslicher Substanz abfiltrirt und in das Filtrat hierauf Kohlensäure eingeleitet. Das abgeschiedene $NaHCO_3$ wurde wiederum geglüht, gelöst, filtrirt, das Filtrat in einer Platinschale eingengt und abermals mit Kohlensäure gefällt. Dieses Verfahren wurde einigemal wiederholt und schließlich ein Natriumcarbonat erhalten, welches sich nach dem Glühen ohne jeglichen Rückstand in Wasser löste.

Reinigung der *Essigsäure*. Gewöhnliche Essigsäure wurde unter Zusatz einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat aus einer Platinretorte bei etwa 118° destillirt, welche Operation dreimal wiederholt wurde. 100 cbcm der auf diese Weise erhaltenen Säure hinterließen beim Abdampfen nicht die geringste Spur eines Rückstands. Spec. Gewicht = 1,05.

*) Journ. f. prakt. Chem. **29**, 207.

Natriumuranylacetat wurde nun auf folgendem Wege rein erhalten. Uranoxydoxydul brachte man in reiner Salpetersäure *) zur Lösung. Letztere wurde zur Verjagung der überschüssigen Säure eingedampft, mit Wasser aufgenommen, mit Natriumcarbonat im Ueberschuß versetzt und der entstandene Niederschlag durch überschüssige Essigsäure in der Siedehitze gelöst. Die Erwärmung der Flüssigkeit wurde fortgesetzt, bis alle Kohlensäure aus derselben vertrieben war, worauf sich dann beim Erkalten eine reichliche Menge von Natriumuranylacetat ausschied. Die Krystallisation wurde durch fortwährendes Umrühren gestört, um möglichst kleine Krystalle zu erhalten, da gröfsere leicht Mutterlauge einschliessen. Das feine Krystallmehl brachte man hierauf auf die Saugpumpe und wusch es zuerst mit Eiswasser, dann circa zwanzigmal mit absolutem Alkohol und zum Schluß gleich oft mit wasserfreiem Aether. Das so dargestellte Präparat wurde in einem Luftbad drei Tage lang je acht bis zehn Stunden bei 120° getrocknet, wodurch schliesslich Gewichtsconstanz erreicht wurde. Spätere Versuche zeigten, dafs Natriumuranylacetat bei Temperaturen bis zu 150° getrocknet werden darf, dafs bei 160° jedoch die Zersetzung desselben beginnt.

Bemerkt sei noch, dafs beim Kochen *neutraler* Lösungen von Natriumuranylacetat sich basische Uranylacetate ausschieden, weshalb bei der Darstellung reinen Natriumuranylacetats die Lösung während des Kochens stets stark essigsauer gehalten wurde. Wurde ferner durch das Auswaschen mit absolutem Alkohol und Aether das Wasser nicht vollständig aus dem Doppelacetat entfernt, so gab dasselbe zur theilweisen Zersetzung des Präparats beim Trocknen Anlaß.

*) Die Reinheit der Salpetersäure wurde dadurch constatirt, dafs sie beim Eindampfen in einer Platinschale keinen Rückstand hinterliess.

Es scheint sogar das directe Sonnenlicht auf das Natriumuranylacetat zersetzend zu wirken.

2) *Atomgewichtsbestimmung des Urans durch Umwandlung des Natriumuranylacetats in Natriumuranat.*

Mit auf obige Weise dargestelltem Natriumuranylacetat wurden zuerst einige Versuche gemacht, um die Anwendbarkeit desselben zu Atomgewichtsbestimmungen zu erweisen. Erhitzte man die Substanz in einer kleinen Glasretorte, so bildete sich unter Entweichen der gasförmigen Zersetzungsproducte eine schwarze Masse, welche beim Durchleiten von Luft oder Sauerstoff sich entzündete. Während die flüchtigen Zersetzungsproducte mit Sauerstoff in Reaction traten, fand eine Verspritzung der festen Substanz statt. Um die Zersetzung zu mäßigen, wurde zuerst Kohlensäure oder Stickstoff durch die Retorte geleitet und im indifferenten Gase die Substanz durch langsames Erhitzen verkohlt. Erst nachdem die gasförmigen Zersetzungsproducte der Essigsäure durch das indifferente Gas vollständig verdrängt waren, wurde letzteres allmählich durch Luft ersetzt.

Durch Erhitzen der Retorte über freier Flamme gelang es jedoch sehr schwer, das Natriumuranylacetat *vollständig* in Natriumuranat zu verwandeln, denn die Substanz backt beim Verkohlen leicht zusammen, weshalb die letzten Spuren von Kohle schwer oxydirt werden können. Es wurde die Erhitzung deshalb im Sandbad vorgenommen, wodurch zur Ausführung eines Versuchs allerdings viel Zeit erforderlich war, jedoch gute Resultate erhalten wurden. Die Atomgewichtsbestimmungen führte man demgemäß in folgender Weise aus :

Die Substanz wurde in einen Platintiegel mit Siebchen, wie ein solcher schon zu den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Versuchen verwendet worden war, gebracht.

Der Tiegel wurde in eine Platinschale gesetzt, welche mit Magnesia angefüllt war. Diese Schale war mit einem Deckel aus Eisenblech verschlossen, in dessen Mitte sich ein Loch befand, welches zum Platintiegel pafste. Der Ausschnitt des Deckels war mit Platinblech belegt, damit der gewogene Tiegel nicht mit Eisen in Berührung komme. Zuerst wurde nun die Substanz in einem Strom von Stickstoff, welcher nach den in Abschnitt II angegebenen Methoden gereinigt und getrocknet war, circa dreiviertel Stunden im Magnesiabad erhitzt, der Stickstoff durch Luft verdrängt und mit der Erhitzung noch ein bis zwei Stunden in gleicher Weise fortgeführt. Dann wurde das Magnesiabad mit einem Dreibrenner und zuletzt, wenn es erforderlich war, der Tiegel auch noch kurze Zeit über einem einfachen Brenner bei freier Flamme erhitzt. Die Erhitzung wurde so lange fortgesetzt, bis Gewichtsconstanz eintrat, was durchschnittlich drei bis vier Stunden erforderte.

Es seien hier die Resultate von folgenden vier Bestimmungen mitgetheilt :

Nummer des Versuchs	Angewandte Menge $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ g	Erhaltenes $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ g	Verlust von $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_9$	
			g	pC.
I.	4,272984	2,886696	1,386288	32,443
II.	5,272094	3,560770	1,711324	32,460
III.	2,912288	1,967428	0,944855	32,444
IV.	3,181571	2,149309	1,032262	32,445
4 Versuche	15,638982	10,564203	5,074729	32,449

Diese vier Versuche lieferten so übereinstimmende Werthe, daß sie alle gleich stimmberechtigt zur Atomgewichtsberechnung erscheinen, deshalb die Summe aus den vier Versuchen mit Recht der Rechnung zu Grunde gelegt werden darf. Bei derselben wurde für C der Werth 11,97, für O 15,96 und für Na die Zahl 22,995 angenommen.

(Scheinbares Gewicht) $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 : \text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_9 = 10,564203 : 5,074729$.

$$\text{U} = 238,90.$$

Es bezieht sich diese Zahl ebenfalls auf Wasserstoff als Einheit. Als Maximum und Minimum wurden ferner folgende Gröfsen gefunden :

$$\text{Maximalwerth } \text{U} : \text{H} = 238,99 : 1,$$

$$\text{Minimalwerth } \text{U} : \text{H} = 238,745 : 1,$$

$$\text{aus den Mittelzahlen berechnet } \text{U} : \text{H} = 238,90 : 1.$$

Die Reduction dieser Zahlen auf wirkliches Gewicht ist uns nicht möglich, da keine genauen Daten über die specifischen Gewichte von Natriumuranylacetat, sowie von Natriumuranat vorliegen. Es würde jedoch eine Correctur auf den leeren Raum wohl kaum die Differenz zwischen den gefundenen Minimal- und Maximalwerthen von 0,245 überschreiten, weshalb wir die gefundene Mittelzahl 238,90 beibehalten können. Ausserdem stimmt dieselbe zur Genüge mit dem nach Abschnitt II dieser Abhandlung für das Uran gefundenen Werthe von 239,02 überein.

IV. Ueber die Beständigkeit der Ueberuransäure und ihre Verwerthung zu Atomgewichtsbestimmungen des Uraus.

Vor einigen Jahren wurde von Fairley*) die Ueberuransäure und zwar in zwei Formen, $\text{UO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{UO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, dargestellt. Da diese Verbindungen Cl. Zimmermann zu Atomgewichtsbestimmungen des Uraus geeignet erschienen, so wurde von ihm zuerst eine Untersuchung über die Beständigkeit dieser Körper angestellt. Zur Darstellung der Ueberuransäure kam reinstes Uranylsalz**), sowie eine Wasserstoffsperoxydlösung, welche nach der Methode von Thomsen***) erhalten worden war, zur Verwendung.

*) Journ. of the chem. Society 31, vol. I, 127 (1877).

**) S. o.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 74.

1) $UO_4, 2 H_2O$.

Setzt man zu einer concentrirten Lösung von Uranylнитrat Wasserstoffsuperoxyd, so scheidet sich eine Ueberuransäure in sehr feiner Form aus, welche milchig trübe durch das Filter läuft. Ist hingegen die Uranylнитratlösung verdünnt, so wird das Uran nur langsam niedergeschlagen; Reiben der Wänden des Gefäßes, sowie Schütteln der Flüssigkeit befördern die Ausscheidung. Enthält das Wasserstoffsuperoxyd viel Schwefelsäure, so bleibt eine größere Menge des Uranylнитrats unverändert, da die Schwefelsäure nach Beobachtungen von Fairley die Bildung des Niederschlags am Meisten beeinträchtigt. Es wurden deshalb verdünnte Lösungen von Uranylнитrat mit schwach saurem Wasserstoffsuperoxyd längere Zeit geschüttelt und hierdurch Producte von dichter Form erhalten.

Nachdem ein solcher Niederschlag durch sehr häufige Decantation gewaschen war, wurde derselbe in eine Platinschale gebracht, auf dem Wasserbad das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd verjagt und schliesslich im Luftbad bei 100° getrocknet. Vom Filtriren mußte Abstand genommen werden, da der Niederschlag auf dem Filter getrocknet sich in Klumpen zusammenballte und nur schwierig vom Papier gelöst werden konnte. Das so dargestellte Präparat hat eine gelblichweisse Farbe und ist *außerordentlich hygroscopisch*, eine Beobachtung, deren Fairley nicht Erwähnung thut, welche hingegen hinsichtlich der Verwendbarkeit der Ueberuransäure zu Atomgewichtsbestimmungen von Bedeutung ist.

Das Präparat, welches längere Zeit bei 100° getrocknet war, wog in einer Platinschale 25,9750 g; nach kurzer Zeit, fast noch während des Wägens, nahm es um 0,003 g zu; nach einigen Stunden betrug die Zunahme 0,0470 g, nach einem Tag 0,1918 g, nach zwei Tagen 0,2277 g.

Die Analyse einer längere Zeit bei 110° getrockneten Substanz, der nach Fairley die Zusammensetzung $\text{UO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ zukommt, ergab folgende Resultate *).

	Berechnet für $\text{UO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
UO_3	84,66	84,40
O	4,72	4,64
$2\text{H}_2\text{O}$	10,62	10,98
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,02.

Das vorstehende Präparat enthielt also wahrscheinlich noch etwas hygroscopisches Wasser.

Beim Trocknen der Substanz im Luftbad zeigte sich, daß von 115° an eine langsame Zersetzung eintrat, indem die Farbe des Körpers einen Stich in's Orange annahm und bei 130° schon lebhaft orange wurde. Die Analysen von Substanzen, welche bei 115° getrocknet waren, ergaben einen größeren Gehalt an UO_3 und Wasser, als für $\text{UO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ berechnet war. Bei 130° getrocknete Proben zeigten bei der Analyse einen noch größeren Sauerstoffverlust.

Die durch obige Versuche festgestellte große Hygroscopicität des $\text{UO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ einerseits, seine leichte Zersetzbarkeit beim Trocknen andererseits liefs einstweilen seine Verwendbarkeit für Atomgewichtsbestimmungen des Urans zweifelhaft erscheinen.

2) $\text{UO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$.

Cl. Zimmermann unterwarf deshalb auch das $\text{UO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$, welches Fairley beim Trocknen des durch Wasserstoffsuperoxyd in Uranylнитratlösung erhaltenen Niederschlags an der Luft erhalten zu haben angiebt, einer näheren Prüfung. Zu diesem Zweck wurde durch Wasserstoffsuperoxydlösung aus verdünnter Uranylнитratlösung Ueberuransäure

*) Die Methoden zu den Uran- und Sauerstoffbestimmungen werden unten besprochen.

niedergeschlagen, der Niederschlag durch dreifsigmalige Decantation mit kaltem Wasser gewaschen, auf einem Platinconus mit kleinem Filter möglichst trocken gesogen und zunächst bei gewöhnlicher Temperatur auf einem Teller getrocknet, dann über Chlorcalcium gebracht und schließlich über Phosphorpentoxyd im Vacuum getrocknet. Es zeigte sich, daß auch diese Substanz sehr hygroskopisch ist, so daß sie in einem offenen Gefäß nicht gewogen werden konnte (22,1680 g hatten nach fünf Stunden 0,040 g zugenommen).

Eine Wasserbestimmung der getrockneten Substanz ergab :

0,214796 g Substanz = 0,08059 Wasser = 37,52 pC. Wasser.
Für $\text{UO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ sind berechnet : 19,2 pC., für $\text{UO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$: 32,4 pC.

Das Präparat enthielt also noch mehr Wasser, als $\text{UO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$ entsprechen würde. Es wurde deshalb im Vacuum über Phosphorpentoxyd weiter getrocknet, indem die Glocke zweimal täglich ausgepumpt wurde. Nach dreitägigem Trocknen ergab sich eine Gesamtabnahme von 0,128 g bei 7,1280 g angewandter Substanz. Eine Wasserbestimmung ergab jetzt :

0,38547 g Substanz = 0,062178 H_2O = 16,13 pC.

Die Substanz hatte also mehr Wasser abgegeben, als für $\text{UO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ berechnet ist und näherte sich in der Zusammensetzung dem $\text{UO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$. Das Trocknen im Vacuum wurde fortgesetzt, bis über Nacht keine Abnahme mehr beobachtet wurde. Die Substanz liefs man hierauf noch zwei Monate über Phosphorpentoxyd stehen, wobei das Gewicht derselben constant geblieben war. Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Zahlen :

	Berechnet für $\text{UO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
UO_3	84,66	84,56
O	4,72	4,72
(Differenz) H_2O	10,62	10,72.

Das stark wasserhaltige Hydrat war demnach vollständig in $\text{UO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ übergegangen und zwar schon beim Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vacuum, ohne jegliche Anwendung von Wärme.

Aus dieser Untersuchung folgt zugleich, daß $\text{UO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ nicht als eine bestimmte Verbindung anzusehen ist und daß sohin die Angaben von Fairley über die Existenz dieses Hydrates nicht zutreffen.

Da das $\text{UO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ wegen der oben erwähnten starken Hygroscopicität zu directen Atomgewichtsbestimmungen durch vollständige Analyse der Substanz nicht benutzt werden konnte, so wurde noch untersucht, ob dasselbe nicht zu einer indirecten Ermittlung des Atomgewichts des Urans verwendet werden könnte, indem nämlich in einem $\text{UO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ das Verhältniß von $\text{UO}_3 : \text{O}$ oder $\text{U} : \text{O}$ bestimmt wird. Es wäre hierzu erforderlich, daß das $\text{UO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ beim Liegen an der Luft allmählich ein constantes Gewicht annähme, ferner daß während der langsamen Wasseraufnahme die Substanz keinen Sauerstoff verliere. Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, zeigten, daß auf diese Weise im UO_4 das Verhältniß von $\text{U} : \text{O}$ bestimmt werden kann.

Das Glas mit dem oben erhaltenen $\text{UO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ wurde unter einer unterstützten Glocke an der Luft in einem von Säuredämpfen freien Zimmer stehen gelassen. 3,4300 g Substanz zeigten nach fünf Tagen eine Gewichtszunahme von 0,033 g, worauf das Gewicht constant blieb. Eine Wägung derselben Substanz, welche zwei Monate später ausgeführt wurde, bestätigte die Gewichtsconstanz.

Um zu untersuchen, ob das $\text{UO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ auch beim längeren Stehen keinen Sauerstoff verliert, wurde die Analyse eines Präparats ausgeführt, welches bei 110° getrocknet und

hierauf in einem gut schließenden Gläschen vier Monate aufbewahrt worden war.

	Angew. Substanz	Gefundener Sauerstoff g	pC.	Berechnet für $\text{UO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$
I.	0,3032	0,01438	4,74	4,72
II.	0,2607	0,01254	4,81	"
III.	0,2722	0,01285	4,72	"
IV.	0,4989	0,0229	4,59	"

Ausführung der Analysen: Das Uran bestimmte Zimmermann durch Glühen der Substanz im Platintiegel und Wägung des gebildeten U_3O_8 .

Der Sauerstoff wurde auf folgende Weise bestimmt. Man brachte die Substanz in eine Stöpselflasche (Inhalt = $\frac{1}{2}$ Liter), übergoss sie mit Jodkaliumlösung und verdünnter Salzsäure und liefs bei verschlossener Flasche in der Kälte einige Zeit stehen. Wiederholtes Umschütteln beschleunigte die vollständige Lösung der Substanz. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Natriumhyposulfit titirt.

Da die jodometrische Bestimmung des Sauerstoffs, im $\text{UO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ für die Atomgewichtsbestimmung Anwendung finden sollte, so war es nöthig festzustellen, ob dieses Verfahren absolut sichere Zahlen liefere, ob nicht etwa UO_3 auf Jodwasserstoff in gleicher Weise wie CrO_3 wirke. Folgender Versuch gab hierüber Aufklärung. 40 cbcm Salzsäure (1,15 spec. Gewicht), 40 cbcm Kaliumjodidlösung (1 : 10) und 40 cbcm Uranylchloridlösung, erhalten durch Auflösen von 3,3 g UO_3 in Salpetersäure, Abdampfen mit Salzsäure und Verdünnen bis auf 100 cbcm, wurden vermischt und über eine Stunde in einer Stöpselflasche bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Es erfolgte dabei nicht die geringste Jodausscheidung, was auch durch Zusatz von Stärkelösung constatirt wurde.

Die Fairley'sche Methode der Sauerstoffbestimmung mittelst Kaliumpermanganat und Schwefelsäure wurde ebenfalls angewandt, hierbei jedoch die Beobachtung gemacht,

dafs die Oxydation ziemlich langsam vor sich geht. Die jodometrische Methode ist rascher und verlässiger und darum entschieden der Permanganatmethode vorzuziehen.

Durch obige eingehenden Untersuchungen war der Weg geebnet, um auch aus dem Verhältnifs des U : O im UO_4 das Atomgewicht des Urans bestimmen zu können, als durch das plötzliche Ableben von Cl. Zimmermann diese Arbeit abgebrochen wurde.

Wenn auch der Zweck, zu welchem die im letzten Abschnitt beschriebenen Untersuchungen begonnen waren, noch nicht erreicht war, so glaubten wir dennoch diese Mittheilungen nicht vorenthalten zu dürfen, da sie zugleich interessante Beobachtungen über die Ueberuransäure enthalten, welche die Angaben Fairley's zum Theil bestätigen, zum Theil widerlegen.

II. „Ueber die Atomgewichte des Kobalts und des Nickels“;

von *Demselden*.

Aus dessen Nachlaß herausgegeben

von *Denselden*.

Wenige Elemente sind in Bezug auf ihr Atomgewicht so häufig untersucht worden, wie das Kobalt und Nickel. Trotz der zahlreichen Bestimmungen der Acquivalente der letzteren ist die Frage immer noch nicht entschieden, ob diese beiden Elemente gleiche Atomgewichte besitzen oder nicht; es wurden für beide zu wechselnde Werthe gefunden. Ein Blick auf die folgende Zusammenstellung der bisher zur Ermittlung