

dieses Mal viel mehr Material zur Verfügung stand, und ausserdem es ein Gesetz zu sein scheint, dass ein normal-secundärer Alkohol, welcher die Gruppe $---CH(OH)---CH_3$ enthält, bei derselben Temperatur siedet, wie der normal-primäre Alkohol, welcher ein Atom Kohlenstoff weniger enthält. Dies zeigt ein Blick auf die folgende kleine Tabelle, in der nur solche Alkohole aufgeführt sind, die genauer untersucht sind.

| | Siedepunkt. | | Siedepunkt. |
|-----------------------|---------------|------------------------|-------------|
| $C_3 H_7 \cdot OH$ | 97°—98° | $C_3 H_6 (OH) CH_3$ | 96°—98° |
| $C_5 H_{11} \cdot OH$ | 137° | $C_5 H_{10} (OH) CH_3$ | 136° |
| $C_7 H_{15} \cdot OH$ | 175.7°—177.5° | $C_7 C_{14} (OH) CH_3$ | 177°—178° |

Hieraus scheint hervor zu gehen, dass die Erhöhung des Siedepunkts, welche der Eintritt des Methyls bewirken sollte, vollständig ausgeglichen wird durch die Erniedrigung welche, wie Naumann gezeigt hat, durch die Verschiebung des Sauerstoffs nach der Mitte der Atomkette hin, verursacht wird. Dies wird ferner bestätigt dadurch, dass auch der primäre Isobutylalkohol und das Methylisobutylcarbinol bei derselben Temperatur 108° sieden.

328. H. E. Roscoe: Ueber ein neues Uranchlorid.

(Eingegangen am 3. August.)

Bei einer früheren Gelegenheit habe ich gezeigt, dass ein dem höchsten und beständigsten Oxyde des Vanadins $V_2 O_5$ entsprechendes Pentachlorid nicht existirt. Die höchste Chlorstufe welche dieses Metall bildet ist das Tetrachlorid $V Cl_4$; dasselbe ist zwar leicht zu erhalten; aber es zersetzt sich ebenso leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in das beständige Trichlorid $V Cl_3$ und freies Chlor. Ferner habe ich nachgewiesen, dass Wolfram ein dem Trioxyde entsprechendes Hexachlorid $W Cl_6$ bildet; aber diese Verbindung ist ebenfalls leicht zersetzbar und zerfällt beim Erhitzen in das beständige Pentachlorid $W Cl_5$ und Chlor.

Derselbe Mangel an Uebereinstimmung in der Zusammensetzung oder den Eigenschaften der höchsten Oxyde und Chloride findet ebenfalls statt beim Molybdän, dessen höchste Chlorstufe das Pentachlorid $Mo Cl_5$ ist¹⁾, und beim Schwefel, welcher ein Tetrachlorid bildet, welches sich schon unter 0° zersetzt²⁾.

Diesen Beispielen habe ich ein neues hinzuzufügen. Man kennt bis jetzt kein Uranhexachlorid, sondern nur das entsprechende Oxy-

1) Liechti u. Kempe, Liebigs Ann. Bd. 169, S. 344.

2) Michaelis. Daselbst 170, 1.

chlorid $UO_2 Cl_2$ ¹⁾. Alle Versuche das fehlende Chlorid zu erhalten waren vergeblich, aber statt desselben erhielt ich eine nicht weniger interessante Verbindung, nämlich das Uranpentachlorid UCl_5 .

Diese Verbindung bildet sich, neben dem wohlbekanntem Tetrachlorid UCl_4 , wenn man trocknes Chlor über ein mässig erhitztes Gemisch von reiner Kohle und irgend einem Oxyde oder Oxychloride des Urans leitet. Die neue Verbindung existirt in zwei verschiedenen Zuständen. Lässt man das Chlor recht langsam Zutreten, so erhält man lange, nadelförmige, dunkle Krystalle, welche im auffallenden Lichte metallgrün und im durchscheinenden prachtvoll rubinroth erscheinen. Wird das Chlor aber schnell eingeleitet, so entsteht ein braunes, leicht bewegliches Pulver. Die prachtvollen Octaëder des Tetrachlorides setzen sich in dem der erhitzten Mischung zu nächstliegendem Theile der Röhren ab. In einiger Entfernung davon findet man die dunkeln Nadeln des Pentachlorides gemischt mit mehr oder weniger des braunen Pulvers, welches indessen zum grössten Theil bis zum entferntesten Theile der Röhre fortgeführt wird.

Uranpentachlorid ist äusserst hygroscopisch und zerfliesst an der Luft schon nach wenigen Minuten zu einer gelblich grünen Flüssigkeit. In Wasser löst es sich mit zischendem Geräusche und unter Bildung von Salzsäuredämpfen.

Die Analysen verschiedener Präparate ergaben die folgenden Resultate:

| | | 1. | 2. | 3. | 4. | | |
|-----------------------------|-------|-----------------|-----------------|------------|-----------------|---------|-------|
| | | Braunes Pulver. | Braunes Pulver. | Krystalle. | Gemisch beider. | | |
| Gewicht des | | | | | | | |
| Pentachlorides. | | 0.8955 | 0.5726 | 0.3364 | 0.5436 | | |
| Gewicht von $Ur_3 O_8$ | | 0.6038 | 0.3868 | — | 0.3703 | | |
| Gewicht von Ag Cl | | 1.4940 | 0.9937 | 0.5784 | 0.9178 | | |
| Gewicht von Ag | | 0.0041 | 0.0014 | 0.0030 | 0.0027 | | |
| Berechnete Zusammensetzung. | | Gefunden. | | | | | |
| | | 1. | 2. | 3. | 4. | Mittel. | |
| U | 240 | 57.49 | 57.24 | 57.35 | — | 57.83 | 57.47 |
| Cl_5 | 177.5 | 42.51 | 42.43 | 43.01 | 42.90 | 41.93 | 42.32 |
| | 417.5 | 100.00 | 99.67 | 100.36 | | 99.76 | 99.79 |

Zur weiteren Controle wurde das in einem zugeschmolzenen Röhren abgewogene Chlorid in eine Flasche mit ausgekochtem Wasser gebracht, das Röhren durch Schütteln zertrümmert und das gebildete Oxyd mit einer Lösung von Kaliumpermanganat vollständig oxydirt.

1) 0.994 erforderten 25 Cbcm. einer Permanganatlösung, von der 1 Cbcm. 0.0008443 Sauerstoff entsprach. Es wurden

¹⁾ U = 240.

folglich verbraucht 2.12 pCt. Sauerstoff, während die Theorie 1.92 pCt. verlangt.

- 2) 0.2679 erforderten 6.1 Cbcm. derselben Lösung oder genau 1.92 pCt. Sauerstoff.

Um die Zuverlässigkeit dieser Methode zu prüfen, wurde schön krystallisirtes Tetrachlorid auf dieselbe Weise analysirt:

2.203 erforderten 110.7 Cbcm. derselben Permanganatlösung oder 4.24 pCt. Sauerstoff anstatt der berechneten Menge von 4.18 pCt.

Erhitzt man Uranpentachlorid für sich oder in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd oder Chlor, so zerfällt es in Tetrachlorid und freies Chlor. Diese Dissociation beginnt in einer Kohlendioxydatmosphäre bei 120° und ist vollständig bei 235°; denn die Analyse des Rückstandes zeigt, dass genau ein Fünftel des Chlors entwichen war. Das Tetrachlorid ist ohne Zersetzung flüchtig.

Wenn man das Pentachlorid in einem Strome von trockenem Ammoniak erhitzt, so bildet sich ein schwarzes Nitrit, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

329. A. Ladenburg: Ueber das Mesitylen.

(Eingegangen am 5. August.)

Ziemlich allgemein ist die Ansicht verbreitet, Mesitylen sei symmetrisches Trimethylbenzol. Diese bildet sogar bei vielen Chemikern eine Grundlage für die Ortsbestimmung in aromatischen Verbindungen. Bekanntlich stützt sich diese Annahme auf Betrachtungen, welche Baeyer über die Condensation des Acetons angestellt hat und welche auf so einfachen, anschaulichen Vorstellungen beruhen, dass dieselben ohne weitere Bedenken als bewiesen betrachtet wurden, namentlich auch deshalb, weil durch die eingehenden und schönen Untersuchungen Fittig's über diesen Kohlenwasserstoff keine, gegen die Baeyer'sche Hypothese sprechende Thatsache gefunden wurde. Nichtsdestoweniger habe ich kürzlich, als ich für das Benzol die Prismenformel gegenüber der Sechseckformel vertheidigte, für das Mesitylen eine andere, unsymmetrische Formel vorgeschlagen, die allerdings ebensowenig bewiesen wurde, wie die frühere, welche aber nach den bis dahin bekannten Thatsachen ebensowenig für unzulässig erklärt werden konnte. Doch habe ich geglaubt, da ich mit Aufstellung dieser Hypothese den Ansichten der meisten Chemiker gegenübertrat, neues thatsächliches Material in dieser Beziehung beibringen zu sollen.

Jetzt habe ich diese Frage vollständig gelöst und zwar habe ich nachgewiesen, dass die 3 dem Benzolkern angehörigen Wasserstoffatome des Mesitylens symmetrisch liegen.