

Zersetzung des Chloralhydrats geschlossen. Letztere haben die Dämpfe von Chloralhydrat durch eine Asbestschicht diffundiren lassen und aus Bestimmungen des Kohlenstoffgehalts und Wasserstoffgehalts des Destillats in letzterem auf überschüssiges Wasser geschlossen, welches wegen seines geringeren Molekulargewichts 18 rascher durch den Asbestpfropf geht als das andere Zersetzungsprodukt Chloral von dem Molekulargewicht 147.5.

Sonach wäre eine in letzterer Zeit wieder einmal behauptete Ausnahme vom Avogadro'schen Gesetz wiederum beseitigt, und zwar durch im Endergebniss übereinstimmende mehrseitige Untersuchungen nach verschiedenen Verfahrungsweisen.

Giessen, April 1879.

194. Julius Donath: Die specifische Wärme des Uranoxyd- oxyduls und das Atomgewicht des Urans.

[Mitgetheilt aus einer der Wiener Akademie der Wissenschaften am 17. April vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 19. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Feststellung der Atomgrösse des Urans dient bisher als einzige Grundlage die specifische Wärme einer Substanz, welche zur Zeit, als Regnault¹⁾ dieselbe in den Kreis seiner umfassenden Untersuchungen über specifische Wärme gezogen hatte, für metallisches Uran angesehen wurde. Pélégot erkannte dieselbe jedoch 1841 als Oxydul, nachdem ihm die Darstellung des Metalls durch Erhitzen des Chlorurans mit Natrium und Chlorkalium gelungen war.

Unter der Annahme, dass Regnault Uranoxydul — sogenanntes schwarzes Uranoxyd — untersucht hatte²⁾, leitet Lothar Meyer³⁾ aus der specifischen Wärme desselben, welche Regnault zu 0.062 fand, für das Atomgewicht des Urans = 180 die Molekularwärme 25.3 ab, nahe übereinstimmend mit der von Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 und Bi_2O_3 . Dieses hohe Atomgewicht würde auch, wie derselbe Autor hervorhebt, in Einklang stehen mit dem hohen specifischen Gewicht des Urans, welches Pélégot, Menier zu 18.4, 18.33 gefunden haben.

Zur Prüfung dieses Atomgewichtes bestimmte ich nun mittelst des Bunsen'schen Eiscalorimeters die specifische Wärme des Uranoxyduls, die, wie ich gleich hier erwähnen will, zu einem anderen

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. LXXIII, Janv. 1839.

²⁾ Das in unseren chemischen Preisouranten als Uranium metallicum figurirende, dunkle Pulver ist, wie ich mich überzeugen konnte, ebenfalls nichts anderes als Uranoxydul.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. VII Suppl. 1870, 363.

Ergebniss geführt hat. Dasselbe soll hier in Kürze mitgetheilt werden,

Das Oxyduloxyd wurde aus reinem, essigsäuren Uranoxyd dargestellt. Im Wasserstoffstrom zu Oxydul reducirt, gaben 1.30675 g Oxydul nach dem Behandeln mit Salpetersäure und Glühen 1.35525 (ber. 1.358) g Oxyduloxyd = 99.79 pCt. des ursprünglich angewandten Ur_3O_4 .

Der mit destillirtem Wasser direct ermittelte Werth einer Calorie (d. i. die zur Temperaturerhöhung von 1 g Wasser von 0^0 auf 1^0 C. nöthige Wärmemenge) ergab

I.	II.	Mittel
7.9337	7.8744	7.90407 = Ww

corr. Scalentheilen.

Zur Controlle dieser Grösse wurde aus dem der Volumeinheit meines Scalenrohres $v = 0.000143569$ ccm entsprechenden Gewichtsmenge geschmolzenen Eises $p = 0.00158287$ g, ferner der Schmelzwärme des Eises $l = 80.025$ (Bunsen), die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0^0 und 100^0 C. (C) berechnet:

$$C = pl Ww = 1.0058,$$

welcher Werth mit dem Regnault'schen 1.0050 eine befriedigende Uebereinstimmung zeigt.

Das Glas zeigte in 2 sehr nahe übereinstimmenden Versuchen die specifische Wärme = 0.193029.

Die specifische Wärme (S) in je 2 Versuchen von 2 verschiedenen Proben des Ur_3O_4 fand ich:

$$S = \begin{cases} 0.07994 \text{ (Versuch I)} \\ 0.07968 \text{ (- II)} \\ 0.08005 \text{ (- III)} \\ 0.07948 \text{ (- IV)} \end{cases} \text{ Mittel: } 0.07979.$$

Setzt man die durchschnittliche specifische Wärme des Sauerstoffs in den starren Verbindungen = 0.25, dann berechnet sich die specifische Wärme des Urans zu 0.0497. Das Produkt dieser Grösse in 120 als Atomgewicht giebt die Atomwärme des Urans 5.96, als die um die Zahl 6 liegende Atomcapacität der Metalle.

Der obige Mittelwerth für die specifische Wärme des Uranoxyduloxyduls dürfte vielleicht eher etwas zu klein als zu gross ausgefallen sein.

Somit wäre das frühere Atomgewicht des Urans, welches (wegen $O = 16$) das Doppelte des alten Aequivalentgewichtes darstellt, wieder rehabilitirt. Für das Atomgewicht 120 spricht noch, wie ich hervorheben möchte, die Einfachheit der chemischen Formeln. Für $Ur = 180$ ist die Formel des Oxyduloxys (sogenannten schwarzen Oxydes, dessen Farbe eigentlich dunkelbraun ist,) Ur_2O_3 , die des Oxyduloxyses

(grünen Oxydes) UrO_2 und endlich die des Oxydes (gelben Oxydes) Ur_4O_9 , welches ganz ungewöhnlich zusammen gesetzte, basische Oxyd so wohl charakterisirte, beständige Salze bilden soll, wie es die gelben Uranoxydsalze sind. Bei der Annahme des Atomgewichtes 120 entfällt letztere ungewöhnliche Formel und man hat die ursprünglichen, noch jetzt gebräuchlichen: UrO , Ur_3O_4 und Ur_2O_3 .

Die Molekularwärme von Ur_3O_4 beträgt demnach $3 \times 5.96 + 4 \times 4 = 33.9$ und liegt innerhalb der Werthe für die übrigen Oxyduloxyde, wie die folgende kleine Tabelle zeigt:

	Spec. Wärme	Molekularwärme
Fe_3O_4 , Magneteisenstein	0.1641	38.1 (Neumann)
	0.1678	38.9 (Regnault)
	0.156	36.2 (Kopp)
Ur_3O_4 , Uranoxydoxydul	0.0798	33.9
$\text{Mg}\frac{1}{2}\text{Fe}\frac{1}{2}\text{Cr}\frac{1}{2}\text{Al}\frac{1}{2}\text{O}_4$, Chromeisenstein .	0.159	31.2 (Kopp)
MgAl_2O_4 , Spinell	0.194	27.7 (Kopp).

Es wäre jetzt um so erwünschter die specifische Wärme des metallischen Urans kennen zu lernen, welches, statt nach der Methode von Pélignot, vielleicht zweckmässiger aus einer wässrigen Uranchlorürlösung durch Elektrolyse zu erhalten wäre, wie es bei den übrigen Metallen dieser Gruppe, insbesondere dem Chrom und Mangan¹⁾, gelungen ist.

Ein anderer indirekter Weg wäre die Bestimmung der Dampfdichte des Uranchlorides, wie es beim Eisen- und Aluminiumchlorid geschehen ist.

Hier möchte ich noch einige Bemerkungen über das Bunsen'sche Eiscalorimeter hinzufügen.

Nach der Bildung des Eiscylinders und Umhüllung desselben mit Schnee braucht man gewöhnlich 4—5 Tage, bis die Temperatur im Apparat constant wird; doch geschah es in einem Falle, wo die Zimmertemperatur ungefähr 8°C . war, dass das Quecksilber eine Woche lang ein bedeutendes Gefrieren im Apparat anzeigte. Der Fadengang wies aber auch im Verlauf der Beobachtungen zuweilen bedeutende Schwankungen, für welche ich vergeblich eine Ursache ausfindig machen wollte; denn ich konnte nicht selten constatiren, dass trotz mässiger Verunreinigung des Schnees mit Staub, der auf die Dauer von einem grösseren Vorrath doch nicht leicht abzuhalten ist, der Fadengang Null war. Ebenso war manchmal bei sonnigem Wetter (das Beobachtungszimmer war leider südlich gelegen) der Gang sehr gering, während Tags darauf bei bedecktem Himmel und niedriger Temperatur keine Beobachtung angestellt werden konnte.

¹⁾ Bunsen (Pogg. Ann. 91, 619; Jahresber. 1854, 319 u. 320.)

Wichtig schien es mir, beim Nachfüllen eine direkte Berührung des frischen Schnees mit dem Eis calorimeter zu vermeiden. Beim Zusammenstampfen des durch Schmelzen locker gewordenen Schnees streiche man den alten Schnee möglichst dicht an den Apparat an und fülle von den Seiten her nach. So oft frischer Schnee direkt mit dem Calorimeter in Berührung kam, war regelmässig ein stärkeres Gefrieren in demselben die Folge. Das dichte Anliegen des Schnees ist schon deshalb nothwendig, um die Bildung von Höhlungen zu vermeiden, in denen Luft circuliren könnte, die nur schwierig die Temperatur des Schnees annimmt.

Vollständig unbrauchbar wird das Calorimeter, wenn der Eiscylinder, welcher, wie ich fand, parallel der Eprouvettenwandung abschmilzt, soweit defect geworden ist, dass er die Eprouvette nicht mehr umschliesst. Dies macht sich beim Versuche durch das träge Zurückziehen des Quecksilberfadens bemerklich. Es empfiehlt sich daher, nach etwa 20—30 Versuchen die Richtigkeit der Angaben durch eine Substanz von bekannter specifischer Wärme zu prüfen.

Die bedeutenden Schwierigkeiten, welche die Handhabung des Eis calorimeters bietet, betonen auch L. F. Nilson und Otto Pettersson¹⁾. Sie konnten mit dem in reinen Schnee getauchten Instrumente keine genauen Resultate erhalten und senkten deshalb dasselbe nach Schuller und Wartha in Wasser, welches durch eine an den Wänden des äusseren Gefässes angefrorene, dicke Eiskruste auf 0° erhalten wurde. Aber auch hierbei soll eine Zimmertemperatur unter 2° erforderlich sein.

Graz, Physikalisches Institut der Universität, 12. April 1879.

195. Julius Donath: Notiz über die Darstellung des Bariums aus Bariumamalgam.

[Vorgelegt der Wiener Akademie der Wissenschaften am 17. April.]

(Eingegangen am 19. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Böttger machte zuerst die interessante Beobachtung²⁾, dass Barium- und Strontiumsalze sich in wässrigen Lösungen mit Natriumamalgam zu den Amalgamen der betreffenden Metalle umsetzen.

Crookes, der, wie es scheint, von dieser Beobachtung keine Kenntniss hatte, veröffentlichte³⁾ eine Darstellungsweise des Bariums aus dem Amalgam, worüber ich folgendes bemerken will.

Behufs Darstellung des Bariumamalgams trägt man bekanntlich 4—6 procentiges Natriumamalgam in gesättigtes, wässriges, etwas

¹⁾ Ueber die specifische Wärme des Berylliums. (Diese Berichte XI, 381.)

²⁾ Journal für pract. Chem. 3, 283.

³⁾ Jahresber. 1862, 126.