

Wir stellen schliesslich zu bequemer Uebersicht die Schmelzpunkte der Nitro- und Amidohydrozimmtsäuren tabellarisch zusammen:

	para-	meta-	ortho-
Nitrohydrozimmtsäure . . . . .	163—4 <sup>0</sup>	117—9 <sup>0</sup>	113 <sup>0</sup>
Amidohydrozimmtsäure . . . . .	131 <sup>0</sup>	84—5 <sup>0</sup>	verliert sofort Wasser und giebt Hydrocarbostyryl.

### 168. Clemens Zimmermann: Die Eigenschaften und das Atomgewicht des Urans.

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. April.)

Die von mir im vorigen Jahre ausgeführten Bestimmungen der Dampfdichte<sup>1)</sup> zweier flüchtigen Uranverbindungen, des Uranchlorids und -bromids, ergaben unter der Annahme, dass diese Salze nach der Formel  $UrX_4$  zusammengesetzt sind, als Atomgewicht des Urans die Zahl **240**, welche auch von Mendelejeff<sup>2)</sup> dem genannten Element im periodischen System beigelegt worden ist. Da aber die Avogadro'sche Regel Maximalwerthe liefert und deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen blieb, dass das wahre Atomgewicht des Urans doch nur die Hälfte von obiger Zahl betrage, so suchte ich die definitive Entscheidung dieser Frage durch die Ermittlung der specifischen Wärme des metallischen Urans herbeizuführen und theile hier kurz die erhaltenen Resultate mit.

#### Darstellung des Urans.

Das Uran wurde zuerst im Jahre 1842 von Eugen Péligot<sup>3)</sup> durch Erhitzen eines in einem Platintiegel befindlichen Gemenges von Uranochlorid und Kalium als schwarzes Pulver und in Form von metallisch glänzenden Platten und Fäden gewonnen, welch' letztere sich jedoch platinhaltig erwiesen. Später (1856)<sup>4)</sup> änderte der genannte Forscher dieses Verfahren ab, indem er Natrium statt Kalium anwendete, die Mischung desselben und der Uranverbindung mit Chlor-

1) Diese Berichte XIV, 1934.

2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 178—184.

3) Journ. de Pharm. 27, 525. Ann. Chem. Pharm. 41, 146.

4) Compt. rend. 42, 73. — Ann. Chem. Pharm. 97, 256.

kalium überschichtete und die Reduktion in einem Porcellantiegel vornahm, welcher in einen mit Kohlepulver ausgeschlagenen und verschliessbaren irdenen Tiegel gesetzt wurde. Nach der Reaktion fand sich im Gefässe eine Schlacke, welche Kügelchen von geschmolzenem Uran enthielt. Von diesem letzteren Verfahren unterscheidet sich das von A. Valenciennes angewendete und von Pélilot<sup>1)</sup> (1868) besprochene nur ganz unwesentlich; die Darstellung des Urans scheint mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft und die Ausbeute keine bedeutende gewesen zu sein.

Ich bediente mich zur Gewinnung des Urans im Wesentlichen der Pélilot'schen Methode, nahm aber die Reduktion des Uranochlorids in einem eisernen, cylindrisch ausgebohrten und durch einen Schraubendeckel verschliessbaren Gefässe vor, welches in Form und Grösse vollständig dem von Nilson und Peterson<sup>2)</sup> bei der Darstellung des Berylliums benutzten entsprach. In den Eisencylinder wird zunächst eine Schicht von ausgeglühtem Chlornatrium, dann kleingeschnittene Stückchen Natrium<sup>3)</sup> und hierauf wieder Chlornatrium gebracht; nachdem man das sehr hygroskopische Uranochlorid möglichst rasch in den Tiegel geschüttet hat, bedeckt man schliesslich das Ganze mit Chlornatrium, schraubt den erwärmten Deckel auf und erhitzt im Holzkohlenfeuer. Unterbricht man bei dunkler Rothglut des Tiegels die weitere Erhitzung, so erhält man das Uran im pulverförmigen Zustande; steigert man dagegen die Temperatur bis zur Weissglut des eisernen Gefässes, so findet sich das Uran im geschmolzenen Zustande in Form von mehr oder minder grossen silberglänzenden Kugeln. Der Tiegelinhalt wird zunächst, um die Reaktion von noch vorhandenem Natrium zu mässigen, mit Alkohol. später zur Entfernung des Chlornatriums mit Wasser ausgezogen; das zurückbleibende Uran wird hierauf mit Alkohol und Aether behandelt und schliesslich bei 100° getrocknet.

Die Ausbeute an Uran nach vorstehendem Verfahren ist nahezu quantitativ, das Metall absolut rein, wie aus folgenden Analysen von geschmolzenem Uran hervorgeht, welches, nach dem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure, in Uranylsulfid, dann in Urandioxyd und Schwefel und schliesslich durch Glühen in Uranoxydoxydul ( $U_3O_5$ ) übergeführt und als solches gewogen wurde.

	Angew. Menge Ur	Gefunden Ur	In 100 Theilen gefunden Ur
1)	0.3566 g	0.3566 g	100 g
2)	0.2900 »	0.2902 »	100.07 »
3)	0.8432 »	0.8426 »	99.93 »

1) Compt. rend. 67, 507. Ann. Chem. Pharm. 149, 128.

2) Diese Berichte XI, 383.

3) Auf 10 Theile Uranochlorid 3—4 Theile Natrium.

## Eigenschaften des Urans.

Die kurzen Mittheilungen Péligot's <sup>1)</sup> über einige Eigenschaften des Urans mögen durch folgende eingehendere Beschreibung des Verhaltens dieses Elements vervollständigt werden.

Das geschmolzene Uran besitzt einen silberähnlichen Metallglanz, lässt sich etwas hämmern, jedoch nicht zu dünnen Platten ausschlagen, zeigt eine bedeutende Härte, ist aber weicher als Stahl, durch welchen es geritzt wird; heftiger Schlag auf das Metall mittelst des Hammers ruft Funken hervor. Die glänzende Oberfläche des Urans bedeckt sich nach längerem Liegen desselben an der Luft mit einem stahlblauen Häutchen, welches später schwarz wird und vermuthlich aus Uranoxydoxydul besteht.

Das geschmolzene Uran verbrennt, auf einem Platinblech gelinde erhitzt, unter lebhaftem Erglühen und Funkensprühen, indem sich eine voluminöse Hülle von Uranoxydoxydul bildet, welche die inneren Metallschichten vor Verbrennung und Oxydation schützt. — Das durch Reduktion des Uranchlorids bei dunkler Rothglut erhaltene pulverförmige Uran besitzt eine grauschwarze Farbe und verbrennt, an der Luft oder im Sauerstoff erhitzt, je nach den angewendeten Mengen von Metall schon zwischen 150 und 170° mit grossem Glanze zu Uranoxydoxydul ( $U_3O_8$ ). Bläst oder streut man etwas pulveriges Uran in eine nicht leuchtende Flamme, so bilden sich eine Unzahl weiss leuchtender Sternchen, eine Reaction, welche die Flammenreactionen anderer fein vertheilter Metalle an Glanz bei Weitem übertrifft. — Das pulverförmige Uran wird, im Chlorgas erhitzt, bei ungefähr 150° unter grosser Licht- und Wärmeentwicklung zum Theil in Uranchlorid ( $U_2Cl_6$ ) übergeführt, indem sich eine geschmolzene Schicht dieser Verbindung bildet, welche die vollständige Chlorirung des Metalls verhindert. Bromdampf verwandelt Uran, welches auf ungefähr 240° erhitzt wurde, ohne Lichterscheinung theilweise in Tetrabromid. Durch Joddampf wird das Uran nur sehr schwierig unter Bildung einer kleinen Menge von Uranjodid angegriffen, dagegen verbrennt das genannte Metall, im Schwefeldampf erhitzt, unter Erglühen zu schwarzem Uransulfid.

Während geschmolzenes Uran auch in der Wärme von Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.305) nur sehr langsam angegriffen wird, verwandelt sich das pulverige Uran in der Wärme unter Entwicklung von Stickstoffoxyd rasch in Uranylнитrat; rothe rauchende Salpetersäure wirkt auf das Metall in Pulverform schon in der Kälte heftig ein, auf das geschmolzene nur sehr langsam.

<sup>1)</sup> loc. cit.

Uran löst sich in verdünnter Schwefelsäure (specifisches Gewicht 1.15) langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung zu Uransulfat; concentrirte Schwefelsäure (specifisches Gewicht 1.85) wirkt in der Wärme auf Uran im feinvertheilten Zustande unter Schwefeldioxydentwicklung stark ein, während das geschmolzene Metall nur sehr schwierig angegriffen wird.

Starke und verdünnte Chlorwasserstoffsäure (specifisches Gewicht 1.19, resp. 1.11) lösen das Uran schon in der Kälte auf, indem sich zunächst unter stürmischer Wasserstoffentwicklung eine hyacinthrothe Lösung von Uransubchlorür<sup>1)</sup> ( $U_2Cl_6$ ) bildet, welche nach und nach, rasch beim Schütteln an der Luft, eine rein grüne Farbe annimmt ( $UrCl_4$ ).

Essigsäure (specifisches Gewicht 1.065), Kalium-, Natriumhydroxyd, Ammoniak sind ohne bemerkbare Einwirkung auf das Uran.

Aus Lösungen von Mercuri-, Silbernitrat, Cuprisulfat, Stanno-, Platini-, Aurichlorid scheidet das Uran rasch, zum Theil schon in der Kälte, die betreffenden Metalle ab; unter denselben Umständen bildet sich aus einer Lösung von Mercurichlorid ein Gemenge von Mercurchlorid und Quecksilber. —

Specifisches Gewicht. Péligot hatte das specifische Gewicht des von ihm dargestellten geschmolzenen Urans<sup>2)</sup> zu 18.4 ermittelt, während er später für von Valenciennes erhaltenes Metall<sup>3)</sup> die Zahl 18.33 fand.

Ich benutzte zu den Bestimmungen, um die Temperaturveränderungen des Wassers möglichst berücksichtigen zu können, ein mit Thermometer versehenes Pyknometer. Eine zunächst unter Anwendung dieses Gefäßes ausgeführte Bestimmung des specifischen Gewichts von reinem geschmolzenem Silber ergab, bezogen auf Wasser von 4<sup>o</sup> und auf den leeren Raum, die Zahl 10.412; die von anderen Autoren ermittelten Werthe schwanken zwischen 10.42 — 10.53.

#### Specifisches Gewicht des geschmolzenen Urans.

Angew. Menge Ur	Pyknom. mit H <sub>2</sub> O	Temper.	Pyknom. m. H <sub>2</sub> O u. Ur	Temper.	Spec. Gew. des Ur
1) 3.6611 g	32.1385 g	14.2 <sup>o</sup>	35.6035 g	14.5 <sup>o</sup>	18.681 g
2) 3.5082 »	32.1410 »	11.8 <sup>o</sup>	35.4613 »	12.2 <sup>o</sup>	18.685 »
3) 3.6358 »	32.1383 »	13.9 <sup>o</sup>	35.5793 »	14.3 <sup>o</sup>	18.690 »

Gewicht des Pyknometers für sich: 18.7872 g.

<sup>1)</sup> Näheres über diese Verbindung soll in einer späteren Abhandlung: »Zur Reduktion der Uranylsalze« mitgetheilt werden.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 42, 73.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 67, 507.

Das spezifische Gewicht des Urans beträgt nach Vorstehendem, auf Wasser von 4<sup>0</sup> und auf den leeren Raum bezogen, im Mittel 18.685, abgerundet 18.7, woraus sich als Atomvolumen des genannten Metalls die Zahl 12.8 berechnet.

#### Specifiche Wärme des Urans.

Die spezifische Wärme des Urans wurde mittelst des Bunsenschen<sup>1)</sup> Eis calorimeters bestimmt, nachdem mit demselben Apparat zunächst die spezifische Wärme von reinem elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer ermittelt worden war.

Angew. Menge von geschmolzenem Uran	Erhitzungs-temperatur	Specifiche Wärme	Atomwärme (Ur = 240)
1) 1.887 g	98.7 <sup>0</sup>	0.0276	6.62
2) 3.3769 »	98.47 <sup>0</sup>	0.0274	6.58
3) 3.7999 »	98.75 <sup>0</sup>	0.02796	6.71

Die vorstehenden Bestimmungen ergaben als spezifische Wärme des Urans im Mittel die Zahl 0.02765, woraus unter Zugrundelegung des Atomgewichts 240 für das Uran die mittlere Atomwärme 6.64 folgt, eine Zahl, welche der durchschnittlichen Atomwärme 6.4 der bei Mitteltemperatur dem Dulong-Petit'schen Gesetze gehorchenden Elemente sehr nahe steht.

Die Bestimmung der Dampfdichte flüchtiger Uranverbindungen einerseits und der spezifischen Wärme des metallischen Urans andererseits haben das übereinstimmende Resultat ergeben, dass die abgerundete Zahl 240 als Atomgewicht des Urans anzusehen ist, dass mithin diesem Elemente unter allen bekannten Grundstoffen das grösste Atomgewicht zukommt. Die geistreichen Speculationen Mendelejeff's, welche diesen Forscher vor ungefähr 11 Jahren veranlasst hatten, das frühere Atomgewicht des Urans 120 zu verdoppeln und dieses Element aus einer Reihe von Gründen mit Chrom, Molybdän und Wolfram in eine Gruppe des periodischen Systems zusammenzustellen, haben durch das Experiment im vollsten Maasse ihre Bestätigung gefunden.

Ich spreche schliesslich den HHrn. Reisenegger und Blümcke für ihre treffliche Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit meinen besten Dank aus.

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen 141, 1.