

spähnen (»Kahlbaum«) während vier Stunden gekocht. Die beim Eingiessen in Wasser entstehende, flockige, weisse Fällung wird aus wasserfreier Essigsäure, worin sie leicht löslich ist, unter Zusatz von Alkohol, worin sie schwer löslich ist, krystallisirt. In 80—90-procentiger Ausbeute werden derbe, farblose Nadeln erhalten, die bei 275—276° (Sdp.) schmelzen.

0.1897 g Sbst.: 0.4984 g CO<sub>2</sub>, 0.0934 g H<sub>2</sub>O. — 0.1573 g Sbst.: 22.2 ccm N (14°, 777 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 71.6, H 5.2, N 16.8.

Gef. » 71.6, » 5.5, » 17.0.

Entsprechend lassen sich die anderen Oxytriazine reduciren. Die Schmelzpunkte der bisher dargestellten Oxytriazine und Dihydrooxytriazine seien im Folgenden gegeben.

	Oxytriazin	Dihydrooxytriazin
aus Benzil . . . .	224—225 <sup>0</sup>	275—276 <sup>0</sup>
» Anisil . . . .	261—262 <sup>0</sup>	212—218 <sup>0</sup>
» Piperil . . . .	248 <sup>0</sup>	285 <sup>0</sup>
» Cuminil . . . .	250 <sup>0</sup>	255—256 <sup>0</sup>

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

#### 249. V. Kohlschütter und K. Vogdt:

#### Ueber feste Lösungen indifferenten Gase in Uranoxyden.

[Aus dem chem. Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 21. März 1905.)

Vor einigen Jahren hat sich der Eine von uns bemüht, Aufschluss darüber zu erlangen, in welchem Zustand Helium in den Uranmineralien vorhanden ist<sup>1)</sup>. Die »Nullwerthigkeit« der Edelgase, ihre Unfähigkeit, Verbindungen einzugehen, wurde damals noch nicht so allgemein als erwiesen betrachtet wie heute. Ramsay selbst meinte, in Uebereinstimmung mit Thomson, dass Helium in Form einer endothermen Verbindung vorliege; er bestimmte gemeinsam mit Collie und Travers die bei der Zersetzung des Fergusonits auftretende Wärmemenge und stellte sie als die beim Zerfall der Heliumverbindung frei werdende Wärme hin. Auf Grund experimenteller Thatsachen sprach sich der Eine von uns für die Annahme einer chemischen, aber nicht endothermen Verbindung aus; und zwar wurde er dazu geführt, durch die auffallende Tendenz von Uran und Thorium, bei hoher Temperatur mit Stickstoff sehr beständige Verbindungen zu bilden und durch die Er-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 317, 158.

scheinung, dass die aus einem Helium-baltigen Samarskit in einer Wasserstoffatmosphäre entwickelte Gasmenge geringer war als die im Kohlendi-oxystrom zu gewinnende. Es wurde das entsprechend dem analogen Vorgang jener Nitride damit erklärt, dass Helium durch einen Oxydationsvorgang aus seinem »Helid« in Freiheit gesetzt wird, dass aber die oxydirenden Oxyde durch Wasserstoff zum grössten Theil reducirt werden, ehe sie in dieser Weise wirken können. Diese Anschauung hat gegenwärtig kaum noch viel Wahrscheinlichkeit für sich.

Die Entstehung von Helium aus Radium kann, nachdem noch Himstedt und Meyer<sup>1)</sup> die epochemachende Entdeckung Ramsay's bestätigt haben, zunächst nicht mehr bezweifelt werden. Da weiter Mc Coy<sup>2)</sup> in einer äusserst interessanten Untersuchung eine genetische Beziehung auch zwischen Radium und Uran zum mindesten discutabel gemacht hat, wird man mehr der schon früher wiederholt vertretenen Ansicht zuneigen, dass Helium durch Occlusion oder feste Lösung in seinen Mineralien festgehalten wird, indem man sich vorstellt, dass es darin durch einen subatomigen Zersetzungsprocess entstanden und gelöst geblieben ist.

Auf der Suche nach einem vergleichbaren Vorgang im atomistischen oder molekularen Gebiet haben wir die Untersuchung einer Substanz wieder aufgenommen, in deren Besitz der Eine von uns schon vor Jahren bei dem Studium des uransauren Hydroxylamins gelangt war, und deren auffallend dem der heliumbaltigen Mineralien ähnelndes Verhalten Kohlschütter und Hofmann<sup>3)</sup> hervorgehoben haben, ohne indessen eine Deutung ihrer chemischen Natur geben zu können. Wir haben die damals schon ziemlich zahlreichen Beobachtungen durch viele neue Versuche bestätigt und erweitert und dadurch ein umfangreiches Thatachenmaterial zusammengebracht, mit dessen ausführlicher Wiedergabe diese Mittheilung nicht belastet werden soll. Aus ihm in seiner Gesamtheit ergiebt sich bei manchen kleinen Abweichungen in einzelnen analytischen Daten ein vollkommen einheitliches Bild, und zwar das, dass die fraglichen Präparate, was Bildung wie Verhalten anlangt, geradezu als Modelle für die heliumführenden Uranmineralien angesehen werden können. —

Verhalten des uransauren Hydroxylamins beim Erhitzen. — Das uransaure Hydroxylamin stellt ein gut krystallisirtes, gelbgrünes Salz der Formel  $UO_4H_2(NH_3O)_2 + H_2O$  dar. Es wird am schnellsten erhalten, wenn man zu den orangegelben Fällungen, die Alkalien in Lösungen von Uranylsalzen hervorrufen, ohne zu filtriren, salzsaures Hydroxylamin bis zur schwach sauren Reaction

<sup>1)</sup> Ann. d. Physik 15, 184.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 2641 [1904].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 307, 321 [1399].

fügt. Die Niederschläge ändern daraufhin sofort ihre Farbe und setzen sich nach ganz kurzer Zeit als Krystallpulver zu Boden. Wird dieses Salz auf  $125^{\circ}$  erhitzt, so erleidet es, während nachweisbar Wasser und Ammoniak entweichen, einen Gewichtsverlust, der nach höchstens 2-tägigem Erhitzen constant ist und sich dann auch in der doppelten Zeit nicht vermehrt. Die Werthe von sehr zahlreichen Bestimmungen schwanken zwischen 17.6 und 18.2 pCt., halten sich aber in der Hauptsache in der Nähe des Mittels von 17.9 pCt. Um diesen Verlauf der Zersetzung zu bewirken, ist es durchaus nothwendig, die Substanz, namentlich, wenn man 1–2 g gleichzeitig verwendet, in dünner Schicht ausgebreitet zu erhitzen und im Anfang eine Steigerung über die genannte Temperatur zu vermeiden. Anderenfalls verpufft sie explosionsartig unter Verschleuderung z. Th. reducirten Uranoxyds und grösstentheils unzersetzten Salzes, indem offenbar locale Ueberhitzungen entstehen, und so an einzelnen Stellen eine Reaction eintritt, die das Salz sonst bei raschem Erhitzen auf höhere Temperatur erleidet. Im Reagenrohr nämlich erhitzt, versprüht es unter Bildung von schwarzem Urandioxyd und Abgabe von viel Ammoniak und Wasser. Im Vacuum rasch angeheizt, verpuffte es bei  $200^{\circ}$  plötzlich, während das Manometer rasch in die Höhe geschwungen wurde, bald aber wieder beträchtlich sank, sodass auf eine starke Wärmeentwicklung bei der Zersetzung geschlossen werden kann. Das auftretende Gas wurde nach Entfernung von Ammoniak analysirt und erwies sich als reines Stickoxydul.

Durch die langsame Zersetzung bei  $125^{\circ}$  färbt sich das ursprünglich gelbgrüne Salz dunkelgelb bis schwarzbraun. Die Substanz versprüht nicht mehr beim Erhitzen im Rohr, sondern zersetzt sich ruhig, indem viel Wasser entweicht und schwacher Ammoniakgeruch auftritt, während sich eine kleine Wolke von zimtbraunem Dioxyd erhebt.

Zusammensetzung des Erhitzungsproductes. — Entsprechend der constanten Gewichtsabnahme ist auch die Zusammensetzung des Erhitzungsproductes stets sehr angenähert die gleiche. Der Urangehalt betrug im Mittel 76.0 pCt.; Stickstoff fanden sich im Mittel 4.95 pCt.

Frühere Uranbestimmungen hatten geringere Werthe ergeben, da in Folge der erst jetzt genügend berücksichtigten Eigenthümlichkeit unserer Präparate, beim Erhitzen kaum sichtbar zu verstäuben, Verluste entstanden waren. Die dunkle Farbe der Erhitzungsproducte liess vermuthen, dass eine theilweise Reduction der Uransäure stattgefunden hat; bei der Titration der im Kohlen säurestrom hergestellten schwefelsauren Lösung mit Permanganat wurden aber nur 0.3 bis 0.4 pCt. Sauerstoff verbraucht, d. h. nur 1 Aequivalent auf 6–8 Atome Uran. Das Uran ist also fast vollständig als Trioxyd vorhanden;

dem gefundenen Urangelial entsprechen 89.48 pCt.  $\text{UO}_3$ ; da im ursprünglichen Salz Uransäure,  $\text{UO}_4\text{H}_2$ , enthalten war und diese, wie durch besondere Versuche constatirt wurde, bei  $125^\circ$  nur minimale Mengen Wasser verliert, war anzunehmen, dass auch im Zersetzungsproduct noch 1  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1  $\text{UO}_3$  kommt; d. i. 5.39 pCt. Bei einer Wasserbestimmung wurden jedoch nur 4.0 pCt. im Chlorcalciumrohr aufgefangen.

Der Stickstoffgehalt wurde nach dem Verfahren von Dumas ermittelt. Wenn die Lösung der Präparate in Säuren mit Natronlauge destillirt wurde, gingen wechselnde Mengen Ammoniak über; sie waren in einzelnen Fällen durch Auffangen in  $\frac{1}{10}$ -Säure kaum bestimmbar und erreichten höchstens 1.8 pCt.; in letzterem Falle ergab sich auch volumetrisch der höchste Stickstoffgehalt. Es wird sich zeigen, dass das Vorhandensein von Ammoniak als zufällig und unwesentlich anzusehen ist.

Verhalten gegen Säuren. — Unsere eigentliche Aufmerksamkeit hatte schon früher das Verhalten der Präparate gegen Säuren erregt. Die Substanz löst sich in verdünnten Säuren augenblicklich unter lebhafter Gasentwicklung, was das ursprüngliche Hydroxylaminsalz nicht thut. Sie wurde im Kohlensäure-Strom zersetzt und das entwickelte, durch Kochen aus der Lösung vollständig ausgetriebene Gas über Kalilauge aufgefangen. Das Gas ist ein Gemisch von Stickstoff und Stickoxydul in wechselndem Verhältniss. Da in einem Raumtheil  $\text{N}_2\text{O}$  soviel Stickstoff enthalten ist wie in reinem  $\text{N}_2$ , kann die gemessene Gasmenge ohne weiteres als Stickstoff berechnet werden. Es wurden so im Mittel 4.75 pCt. Stickstoff mit Säuren entwickelt, also fast genau so viel wie sich oben als Gesamtmenge ergeben hatte.

Das Gasmisch wurde exact mit Quecksilberapparaten analysirt, wobei auch auf Sauerstoff und Wasserstoff geprüft wurde. Stickoxydul bestimmten wir durch Verbrennung mit Wasserstoff in der Drehschmidt'schen Platincapillare. In zwei Versuchen wurden 65.68 und 62.2 pCt. Stickoxydul neben Stickstoff gefunden; die beiden Gase verhalten sich danach in dem Gemenge etwa wie 1:2.

Natur des Erhitzungsproductes. — Auf Grund der übereinstimmenden Zahlenwerthe, die bei der Zersetzung des uransäuren Hydroxylamins und der Analyse des resultirenden Productes erhalten wurden, waren wir früher geneigt, anzunehmen, dass eine einheitliche Verbindung entstanden sei, so wenig man sich eine Vorstellung von ihrer Natur und Zusammensetzung machen konnte. Die Schwierigkeit, aus den Analysendaten eine Verbindung zu formuliren, ergibt sich besonders deutlich daraus, dass die Bestandtheile, so wie sie bestimmt wurden, in Summa schon 100 pCt. ergeben. Auch eine leicht dissociirbare Molekularverbindung mit  $\text{N}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  als Bestandtheil ist bei der indifferenten Natur dieser Gase schwer vorstellbar. Die That-sachen haben uns daher eine andere Deutung nahegelegt.

Die Erhitzung des uransauren Hydroxylamins auf 125° hat eine langsame intramolekulare Zersetzung des Hydroxylamins unter Bildung von N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O bewirkt.

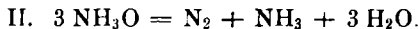
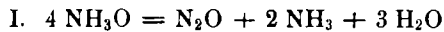
Von den Zersetzungsproducten ist ausser Wasser Ammoniak bis auf geringe Mengen entwichen; N<sub>2</sub> aber und N<sub>2</sub>O sind so gut wie quantitativ in der gleichzeitig vorhandenen Uransäure gelöst geblieben.

Es handelt sich also lediglich um eine Zersetzung des Hydroxylamins, die Uransäure hat, wenn nicht vielleicht als Beschleuniger keinen oder nur einen ganz untergeordneten Antheil an der Reaction. Freies Hydroxylamin zersetzt sich, wie schon Lobry de Bruyn<sup>1)</sup> gezeigt hat, bereits beim Aufbewahren langsam in der angegebenen Weise. Wir haben, um das Verhalten des in Salzen gebundenen Hydroxylamins kennen zu lernen, phosphorsaures Hydroxylamin, bei dem eine Mitwirkung der Säure von vornherein ausgeschlossen erscheint, im Vacuum erhitzt und das entstandene Gas analysirt. Bei etwa 130° trat die Zersetzung ein. Das System enthielt ein Phosphorperoxydrohr, in welchem Wasser und der grösste Theil des Ammoniaks absorbirt wurden. Die Analyse des abgepumpten Gasgemischs ergab folgende Zusammensetzung.

NH <sub>3</sub> . . . . .	3.54 pCt.
O <sub>2</sub> . . . . .	2.12 »
N <sub>2</sub> O . . . . .	26.24 »
N <sub>2</sub> . . . . .	59.10 »
H <sub>2</sub> . . . . .	10.00 »
	100.00 pCt.

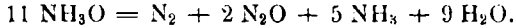
Hydroxylamin zersetzt sich also auch hier vornehmlich in NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O; neben dieser Selbst-Oxydation und -Reduction scheint indessen, wie aus dem Vorhandensein von Wasserstoff und Sauerstoff in den Zersetzungsgasen hervorgeht, ein theilweiser Zerfall der endothermen Verbindung in ihre Elemente einzutreten.

Für unsere Präparate kommt nach dem gasanalytischen Befund hauptsächlich die zu Stickstoff und Stickoxydul führende Reaction in Betracht, wenn nicht vielleicht die geringfügige Reduction des Urantrioxyds in dem primären Auftreten von Wasserstoff unter den Zersetzungsproducten ihren Grund hat. — Man kann diesen Vorgang durch folgende Gleichungen wiedergeben:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 967 [1894].

Da in den entwickelten Gasen annähernd 2 N<sub>2</sub>O auf 1 N<sub>2</sub> gefunden wurden, können die beiden Gleichungen für die Verdeutlichung dieses Falls zusammengezogen werden zu



Die zur Lieferung von 2 N<sub>2</sub>O auf 1 N<sub>2</sub> nöthigen 11 NH<sub>3</sub>O sind in 5½ Mol. UO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub> + 1 H<sub>2</sub>O enthalten. Unter der Annahme, dass ausser dem leicht flüchtigen Hydratwasser Ammoniak und Wasser nach obiger Gleichung entweichen, Stickstoff und Stickoxydul mit Uransäure zurückbleiben, müsste eine Gewichtsabnahme von 16.63 pCt. entstehen, während im Durchschnitt 17.9 pCt gefunden wurden. Berücksichtigt man bei der Berechnung, dass ein geringerer Wassergehalt als der Uransäure UO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> entspricht, sowie ein kleines Manko an Sauerstoff beobachtet wurden, die beide nur z. Th. durch beigemengtes Ammoniak compensirt werden, so findet man eine sehr befriedigende Uebereinstimmung mit dem theoretischen Werth. Wenn die gegebene Gleichung die Verhältnisse richtig wiedergiebt, sollten im Zersetzungsproduct 88.16 pCt. UO<sub>3</sub> und 4.69 pCt. N vorhanden sein, während entsprechend der etwas höheren Gewichtsabnahme die entsprechenden höheren Werthe 89.48 pCt. UO<sub>3</sub> und 4.75 pCt. N zu constatiren waren.

Der Verlauf der Zersetzung des uransauren Hydroxylamins kann hiernach als aufgeklärt gelten. Es fragt sich nunmehr, wie man sich die Zurückhaltung der Gase durch die Uransäure zu denken hat.

Von einem mechanischen Einschluss in kleinen Hohlräumen kann bei der constanten Zusammensetzung der Präparate nicht die Rede sein.

Auch eine oberflächliche Adsorption durch das poröse Zersetzungsproduct, wie sie etwa von Holzkohle bewirkt wird, scheint uns nicht recht wahrscheinlich. Zunächst würde man in diesem Fall wohl auch grössere Schwankungen in den Mengenverhältnissen, oder wenigstens eine gewisse Abhängigkeit des Effects von der physikalischen Beschaffenheit der verwendeten Substanzen erwarten dürfen; es wurden aber mit gross- und feinkrystallinischen Präparaten stets dieselben Resultate erhalten. Vor allem aber pflegen gerade die leichtverdichtbaren Gase, besonders Ammoniak, am leichtesten durch poröse Körper adsorbiert zu werden; hier jedoch entweicht Ammoniak, obwohl sogar eine chemische Bindung durch die Uransäure möglich wäre, während Stickstoff und Stickoxydul, die schwer verdichtbar und wenig adsorbirbar sind, zurückbleiben. Nach allem wird man sich vorzustellen haben, dass die untersuchten Substanzen Stickstoff und Stickoxydul in vollständig homogener Mischung mit Uransäure enthalten. Geradeso, wie man sich bei einer flüssigen Lösung den gelösten Stoff zwischen Molekülen des Lösungsmittels

eingelagert zu denken hat, befinden sich durch den Zersetzungsvorgang Gase und feste Uransäure in molekularer Durchdringung mit einander, und man ist daher berechtigt, von festen Lösungen des Stickstoffs und Stickoxyduls in Uransäure zu reden.

Es sei darauf hingewiesen, dass die auswählende Kraft, die Uranoxyd hier als Lösungsmittel den verschiedenen Gasen gegenüber ausübt, vielleicht in Parallele zu setzen ist mit der chemischen Verbindungsfähigkeit, wie das häufig bei gewöhnlichen Lösungsvorgängen zu beobachten ist. Man kann die Fähigkeit, Stickstoff und Stickoxydul zurückzuhalten, in Beziehung bringen zur Neigung des Stickstoffs, mit Uran beständige Nitride zu bilden.

Das Verhalten der Substanz, namentlich die Gasentwicklung mit Säuren, steht mit der hier gegebenen Deutung in bestem Einklang; es ist klar, dass die gelösten Gase als solche entweichen, sobald ihr Lösungsmittel durch Auflösung in Säure entfernt wird. Der Vorgang ist seiner Natur und äusseren Erscheinung nach vollkommen analog dem Verhalten der Uraninite. Dass gewisse Varietäten des Uranpecherzes sich beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung eines indifferenten, daher zunächst für Stickstoff gehaltenen Gases lösen, ist zuerst von Hillebrand<sup>1)</sup> bemerkt worden. Die Beobachtung gab bekanntlich den mittheilbaren Anlass zur Entdeckung des Heliums durch Ramsay. Zur Gewinnung von Helium aus den Mineralien pflegt man nicht diese Methode der Entwicklung des Gases zu benutzen, sondern bevorzugt die auf das selbe hinauslaufende Schmelzung mit Bisulfat, sofern man nicht durch einfaches Erhitzen im Vacuum oder Kohlensäurestrom das Helium austreibt. Die Möglichkeit, die Uraninite u. a. durch Erhitzen zu entgasen, entspricht am einleuchtendsten ihrer Natur als feste Lösungen, da man auch hier schwerlich an leicht dissociirbare Verbindungen denken kann.

Von Anfang an hat es daher als wichtig gegolten, womöglich die Abhängigkeit dieser Systeme von den äusseren Bedingungen, dem Druck und der Temperatur, zu zeigen, ohne dass dies bisher gelungen ist.

Die Entwicklung von Helium aus den Mineralien durch Erhitzen erfolgt erst bei ziemlich hoher Temperatur, und mindestens zur vollständigen Entgasung muss diese bis zum Erweichen der schwer schmelzbaren Glasgefässe gesteigert werden.

Bei unseren »Modellen« entweichen die Gase bei erheblich niedriger Temperatur, ebenso, wie sie sich viel leichter in Säuren lösen als die natürlichen Mineralien. Wir haben daher ihr Verhalten beim Erhitzen im Vacuum eingehender studirt und dadurch in der That

<sup>1)</sup> Chem. News 64, 245.

Aufschlüsse bekommen, die für die Beurtheilung des Verhaltens der heliumführenden Mineralien von Wichtigkeit sind.

Verhalten beim Erhitzen im Vacuum. — Zu diesen Versuchen bedienten wir uns einer Combination von Apparaten, wie sie sich auch für viele andere Zwecke als brauchbar erwies. Sie soll bei späterer Gelegenheit ausführlich beschrieben werden. Im wesentlichen besteht sie aus zwei Abtheilungen, die unter einander oder einzeln und zusammen mit der Quecksilberluftpumpe verbunden werden können. In dem einen Theil können Substanzen im Luftbade bis auf  $500^{\circ}$  erhitzt werden; ein Barometer besonderer Construction gestattet, Drucke von 0 bis 1600 mm bei constantem Volumen zu messen. Der Rauminhalt dieser Abtheilung ist so klein wie möglich gemacht, sodass selbst sehr geringe Gasmengen sich bemerkbar machen müssen. Meistens war noch ein Phosphorpentoxydrohr eingeschaltet. — Der andere Theil besteht hauptsächlich aus einer Pumpvorrichtung, die erlaubt, der ersten Abtheilung Gas zu entnehmen oder zuzuführen. Sie ist fest verbunden mit einer Quecksilberbürette, die ihrerseits mit den gasanalytischen Apparaten in Verbindung steht, sodass in jedem Stadium eines Versuchs Gasproben entnommen und analysirt werden konnten.

Mit Hilfe dieser Apparatur stellten wir zunächst fest, dass unsere Präparate auch im Vacuum ihr Gas festhalten.

0.4 g wurden von  $200-280^{\circ}$  in Intervallen von 20 zu  $26^{\circ}$  15 Stunden erhitzt; es zeigte sich nach dieser Zeit bei 18 ccm Rauminhalt eine Druckvermehrung von nur 4 mm. Erst oberhalb  $300^{\circ}$  trat in der Regel raschere Entwicklung ein, doch zeigte sich bei manchen Präparaten auch schon um  $270^{\circ}$  eine sehr langsame Drucksteigerung.

Die durch anhaltendes Erhitzen gewonnenen Gasmenngen entsprechen den sonstigen Ergebnissen der Analyse.

Ein Präparat z. B., aus dem mit Säure 4.68 pCt. Stickstoff ( $N_2 + N_2O$ ) ausgetrieben waren, lieferte beim Erhitzen 5.64 pCt. Das Plus ist dadurch verursacht, dass 1.1 pCt. Stickstoff als Ammoniak gefunden worden waren und dieses durch die oxydirende Wirkung von Urantrioxyd grösstentheils zu Stickstoff verbrannt wird.

Aber auch abgesehen von diesem u. a. etwas grösseren Stickstoffgehalt ist die Zusammensetzung des durch Erhitzen ausgetriebenen Gases eine etwas andere als die des mit Säuren entwickelten. Die Ursache liegt in chemischen Reactionen, die sich zwischen »Lösungsmittel« und »Gelöstem« vollziehen. Zunächst giebt Urantrioxyd einen kleinen Theil seines Sauerstoffs leicht und bei auffallend niedriger Temperatur ab, ohne dass vollständige Reduction zum sogenannten grünen Uranoxyd,  $U_3O_8$ , erfolgte, eine Erfahrung, die schon früher bei Versuchen zur Reindarstellung des Trioxyds häufig gemacht wurde.



Infolgedessen findet sich in dem zuerst erhaltenen Gas relativ viel Sauerstoff vor. Der Antheil von Sauerstoff am Gasgemenge fällt dann rasch und nimmt erst in den späteren Fractionen — bei gleicher oder gesteigerter Temperatur — wieder zu. Niedere Uranoxyde sind aber ein ziemlich energisches Reductionsmittel. Der abgegebene Sauerstoff wird daher durch Sauerstoff aus dem Stickoxydul ersetzt, und es zeigt sich mit der Zunahme des Sauerstoffgehalts eine Abnahme von Stickoxydul in den einzelnen Fractionen.

Folgende Analyse giebt ein deutliches Bild der Verhältnisse. 1.06 g eines Präparates, das mit Säure 5.05 pCt. Stickstoff gegeben hatte und von dem daher ca. 50 cem Gas zu erwarten waren, wurden auf 305° erhitzt; nachdem jedes Mal ca. 10 cem entwickelt waren, wurde abgepumpt und analysirt. Ein letzter Antheil wurde gewonnen, indem die Temperatur auf 450° gesteigert und dann erhitzt wurde, bis die Gasentwicklung nachliess. Fünf Fractionen hatten folgende procentische Zusammensetzung:

1. Fraction . . .	305°	N 76.62	O 6.45	N <sub>2</sub> O 16.93,
2. » . . .	305°	» 88.57	» 0.0	» 11.43,
3. » . . .	305°	» 87.11	» 2.0	» 10.89,
4. » . . .	305°	» 87.26	» 3.92	» 8.82,
5. » . . .	450°	» 83.12	» 11.68	» 5.20.

Für unsere Hauptaufgabe, Beziehungen zwischen der Concentration des Gases in den beiden beim Erhitzen entstandenen Phasen, d. h. eine Abhängigkeit der Menge des gelösten Gases vom Druck aufzufinden, war von der sich langsam vollziehenden Aenderung des Gasgemisches kaum eine Störung zu befürchten, da es sich zunächst nur um den allgemeinen Nachweis der Thatsache eines Gleichgewichtszustandes handelte. Beim Ansetzen der Versuche musste berücksichtigt werden, dass die absolute Drucksteigerung natürlich abhängt von der verwendeten Substanzmenge, und es war darauf zu achten, dass die Geschwindigkeit der Gasentwicklung hinreichend gross war. Letztere hatte sich z. B. in dem oben angeführten Versuch bei der 4. Fraction schon soweit verlangsamt, dass die vollständige Austreibung bei derselben Temperatur nicht in angemessener Zeit zu erreichen war.

Wir haben bei Temperaturen zwischen 300° und 320° mit Substanzmengen, die soviel Gas lieferten, dass Drucke bis 2 Atm. erreicht wurden und zwar in wenigen Stunden oder erst nach Tagen, wie auch mit geringeren Mengen und entsprechend kleineren Drucken und recht langen Zeiträumen Versuche angestellt, ohne jemals zu einem Gleichgewicht gekommen zu sein.

Ebensowenig konnte, wenn man von reiner Uransäure und Stickstoff ausging, zwischen 250° und 300° bei entsprechenden Drucken eine Gasaufnahme erzielt werden.

Dieses der ganzen Annahme einer Lösung scheinbar widersprechende Verhalten wird bei Beachtung der folgenden Momente völlig erklärt. Die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Gas und Gaslösung setzt eine ausreichende Diffusion im Lösungsmittel voraus. In festen Stoffen diffundiren nun aber auch Gase mit sehr geringer Geschwindigkeit. Das zeigt sich im vorliegenden Fall daran, dass aus den gashaltigen Präparaten im Vacuum bis ca. 300° kein Gas entweicht und andererseits gasfreie Uransäure nichts aufnimmt. Die Herstellung der festen Lösung wird hier nur dadurch ermöglicht, dass Gas im Innern des festen Stoffes, gewissermaassen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels, erzeugt wird. Die Diffundirbarkeit steigt mit der Temperatur; es ist aber ganz unwahrscheinlich, dass die bei unseren Präparaten durch eine Temperatursteigerung um wenige Grade lebhaft einsetzende Gasentwicklung auf eine erhöhte Diffusion zurückzuführen ist. Wir glauben vielmehr, ihre Ursache suchen zu sollen in einer Veränderung des Lösungsmittels, die der Gasentwicklung parallel geht oder vorausseilt, und in einer allmählichen Entwässerung der Uransäure besteht. Wir sind zu der Ueberzeugung gekommen, dass dem Uranoxyd nur so lange es noch einen bestimmten Wassergehalt aufweist ein eigentliches Lösungsvermögen für die indifferenten Gase zugeschrieben werden kann.

In der Litteratur findet sich die Angabe, dass die gelbe Uransäure  $UO_3 \cdot H_2O$  bei 300° ihr Wasser verliert. Der Austritt von Wasser beginnt aber schon bei viel tieferer Temperatur; ein Theil entweicht sehr rasch (vielleicht unter Bildung einer Diuransäure, von der sich ja die meisten Alkalisalze ableiten), der Rest erst bei höherer Temperatur langsam, aber continuirlich.

Ein Präparat unserer Substanz, das fast zwei Tage im Vacuum auf 270° erhitzt war, hatte kaum nennenswerthe Mengen Gas verloren, aber 3.1 pCt. Wasser, d. i. über die Hälfte des theoretischen, drei Viertel des wirklich gefundenen Wassergehalts.

Derart theilweise entwässerte Präparate haben die ziegelrothe Farbe des Urantrioxyds angenommen, lösen sich aber noch unter Aufbrausen wie ein Carbonat in verdünnter Säure. Bei weiterem Erhitzen verlieren sie andauernd Wasser und Gas. Die Rolle, die der Wassergehalt spielt, erklärt eine Erscheinung, die sich bei Beobachtung der Geschwindigkeit der Gasentwicklung aufdrängt. Diese nimmt, an der Druckzunahme in bestimmten Intervallen gemessen, bei gleichbleibender Temperatur zuerst langsam zu, hält sich dann annähernd constant und sinkt mit abnehmendem Gehalt an Gas wieder langsam.

1 g Substanz, die bei 250° im Vacuum einen starken, erst allmählich vom Phosphorpentoxyd aufgenommenen Wasserbeschlag geliefert hatte, gab in je 15 Minuten bei 305° in den ersten 4 Stunden eine Drucksteigerung von im Durchschnitt 8 mm; diese stieg in weiteren 2 Stunden zu durchschnittlich 50 und 60 mm, blieb dann lange auf 40 mm und sank schliesslich auf 1 und 2 mm.

Die Lösungsfähigkeit des Uranoxyds verringert sich mit abnehmendem Wassergehalt. Das geht auch daraus hervor, dass die Gasentwicklung bei Präparaten, die einige Zeit auf 300° erhitzt waren, bei tieferen Temperaturen, bei denen vorher keine Spur Gas austrat, weitergeht.

Allerdings können geringe Mengen Gas noch nachgewiesen werden in Präparaten, die bis zur vollständigen Erschöpfung bei 450° erhitzt waren. Diese sind dann in grünes  $U_3O_8$  übergegangen, das sich nur noch in 50-procentiger Schwefelsäure langsam löst. Dabei erfolgt eine feine, aber anhaltende Entwicklung von Gas; doch waren die Mengen zu gering, um gemessen zu werden. Die Erscheinung hat ihren Grund nur in der schon erwähnten, langsamen Diffundirbarkeit in festen Körpern; ein eigentliches Lösungsvermögen kommt den wasserfreien Oxyden kaum mehr zu. Dafür spricht, dass wir gashaltige Substanzen bis jetzt noch nicht aus anderen Uranverbindungen erhalten konnten, die sich unter Bildung von Gasen zersetzen. Bei allen von uns daraufhin untersuchten Körpern sind die zur Zersetzung nöthigen Temperaturen so hoch, dass nur wasserfreie Oxyde oder Oxydgemische erhalten werden. Der von selbst verlaufende Zerfall des Hydroxylamins im nrausauen Salz ist bis jetzt der einzige von uns beobachtete Vorgang, der ohne Entwässerung des lösungsfähigen Oxydhydrates durchführbar ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Erreichung eines Lösungsgleichgewichts bei unseren festen Lösungen durch ein Dilemma verhindert wird: das eigentliche Lösungsmittel sind Hydrate des Urantrioxyds; in diesen, als in festen Stoffen, ist die Diffusion sehr gering; die Erhöhung der letzteren durch Temperatursteigerung ist nicht möglich ohne gleichzeitige Entwässerung, d. h. Zersetzung, des Lösungsmittels.

Dieses Ergebniss wirft ein Licht auf das Verhalten der Helium führenden Mineralien.

Unter diesen pflegt der Cleveit die grössten Mengen Helium zu enthalten. Er ist ein durch Wasseraufnahme verändertes Pecherz; der Wassergehalt ist demgemäss ziemlich beträchtlich und wesentlich.

Wir haben mit einem schön krystallisirten, sehr gasreichen, norwegischen Cleveit, den uns Hr. Prof. Braun aus einem kleinen, im physikalischen Institut verwahrten Schatze gütigst überliess, Versuche angestellt und bei ihm ein ganz analoges Verhalten wie bei unseren

Präparaten gefunden. Zuerst entwich bei relativ niederer Temperatur viel Wasser, dann kam langsam Helium, und zwar bis zuletzt begleitet von geringen Wassermengen. Auch darin zeigt sich Uebereinstimmung, dass das feingepulverte Mineral, nachdem es auf ca. 400° erhitzt war, hernach bei 300° Gas entwickelte, obwohl vorher die geringe Gasentwicklung bei dieser Temperatur (hauptsächlich CO<sub>2</sub>) vollständig zum Stillstand gekommen war.

Aehnlich lagen die Dinge vermuthlich bei einem Versuch, den Tilden<sup>1)</sup> bald nach der Entdeckung des Heliums ausgeführt hat. Er theilte mit, dass geringe Mengen Helium von Cleveit, dem das Gas entzogen war, unter Drucken von 2—7 Atm. wieder aufgenommen werden. Ramsay, Collie und Travers<sup>2)</sup> konnten das Resultat bei Wiederholung des Versuchs nicht bestätigen. Tilden sah den Beweis dafür, dass Helium wieder aufgenommen worden war, darin, dass das theilweise entgaste Mineral, nachdem es mit Helium unter Druck und gelinder Erwärmung in Berührung war, bei Temperaturen Gas entwickelte, bei denen vorher nichts mehr entwichen war.

Unsere Vermuthung geht dahin, dass auch bei den Helium führenden Mineralien der Wassergehalt eine Rolle spielt, und dass man nur in Uranmineralien mit einem gewissen Wassergehalt wesentliche Mengen Helium antreffen wird.

Wir haben die chemische Zusammensetzung der Mineralien, die Ramsay und Lockyer als Helium führend zusammengestellt haben, soweit sie sich aus der uns zugänglichen Litteratur ersehen liess, verglichen und gefunden, dass bei fast allen ein Wassergehalt als wesentlich oder secundär angeführt wird. Einige eigene Beobachtungen ergänzen diesen Befund. Es würde sich u. E. empfehlen, dem Gedanken eines solchen Zusammenhangs zwischen Helium- und Wassergehalt bei einschlägigen analytisch-mineralogischen Arbeiten einige Beachtung zu schenken. Sollte er sich bestätigen, so würde das zwar auch die Vorstellung stützen, dass, wie Stickstoff und Stickoxydul in unserem Ppräparate, Helium nicht durch abnorme Drucke und Temperaturen von aussen in die Mineralien gekommen, sondern darin gebildet wurde; die nächste Folgerung müsste aber wohl in Zusammenhang mit unseren Versuchsergebnissen sein, dass nur wasserhaltige Uranoxyde eine hinreichende Lösungsfähigkeit für Gase besitzen, um grössere Mengen Helium in den Mineralien aufzuspeichern.

Wir selbst gedenken, den Gegenstand noch nach einigen Richtungen hin zu verfolgen.

<sup>1)</sup> Proc. Royal Soc. 59, 218 [1896].

<sup>2)</sup> Ann. de chim. phys. 13, 433.