

freie Sulfanilinsäure krystallisirt zu erhalten, und zwar durch Krystallisation aus rauchender Salzsäure. Sie bildet etwa  $\frac{1}{2}$  mm grosse, anscheinend tetragonale (hemimorphe?) Pyramiden, welche durch grosse basische Endflächen abgestumpft sind. Dass hier wirklich Sulfanilinsäure vorlag, wurde durch qualitative Reaktionen, Ueberführung in gewöhnliche Sulfanilinsäure, sowie eine Stickstoffbestimmung nachgewiesen:

0.2498 g gaben 17.0 ccm N bei  $6.5^{\circ}$  und 766.7 mm Druck; entsprechend 8.33 pCt. Berechnet 8.09 pCt.

Beim Erhitzen im Capillarrohr verkohlt sie allmählich, ebenso wie die gewöhnliche Säure, von  $280-300^{\circ}$  an <sup>1)</sup>).

Endlich beobachtete ich noch, dass das sulfanilinsäure Kali aus sehr concentrirter Lösung in Nadeln krystallisirt, welche beim Trocknen sich zusehends in kleine kompakte Krystalle der gewöhnlichen Art umwandeln. Es liegt hier zweifelsohne eine labile Modifikation des Salzes vor.

### 370. Clemens Zimmermann: Untersuchungen über Uran. Die Dampfdichte des Urano-Bromids und -Chlorids.

[Aus dem chem. Laboratorium d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die klassischen Untersuchungen Péligot's <sup>2)</sup> über das Uran veranlassten in Folge des grossen Interesses, das sie erregten, verschiedene Chemiker zu weiteren Studien, welche sowohl die Darstellung und Analyse neuer Verbindungen jenes Elementes als auch die genauere Feststellung seines Atomgewichtes bezweckten. Da Péligot <sup>3)</sup> selbst durch die Analyse des Uranyloxalats und- acetats zur Atomgewichtszahl 120.0—120.16, Werthheim <sup>4)</sup> durch die des Uranylnatriumacetats zu 119.4 gelangten, Ebelmen <sup>5)</sup> aus der Gewichtszunahme des Uranoxyduls im Sauerstoffstrom 118.86 berechnete, nahm man in runder Zahl das Atomgewicht des genannten Metalles zu 120 an. Als aber später Mendelejeff in seiner gedankenreichen Abhandlung <sup>6)</sup>: „Die periodische Gesetzmässigkeit der che-

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit muss ich noch, eine in der Eingangs citirten Arbeit von mir gemachte Bemerkung corrigirend, hinzufügen, dass auch die *m*-( $\alpha$ )-Amidophenylsulfonsäure bereits von Bernds (diese Berichte VIII, 454; Ann. Chem. 177, 82) in wasserfreiem Zustand erhalten ist.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 41 und 43.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 22, 87.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. 29, 209.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 48, 292.

<sup>6)</sup> Ann. Chem. Pharm. Supplementband 8, 133.

mischen Elemente“ die Grundstoffe von bestimmten Gesichtspunkten ausgehend systematisch zusammenstellte, fand er, dass dem Uran bei Aufrechthaltung seines bisherigen Atomgewichtes keine passende Stelle im System angewiesen werden konnte, wodurch er sich veranlasst sah <sup>1)</sup>, das Atomgewicht zu verdoppeln, also gleich 240 zu setzen; durch diese Abänderung kam das genannte Element in eine Reihe mit Chrom, Molybdän und Wolfram zu stehen, mit welchen Metallen es entschieden grosse Aehnlichkeit, was die Verbindungen u. s. w. anbelangt, zeigt. Im Laufe der folgenden Jahre wurden mehrere neue Verbindungen des Urans erhalten, welche die Zulässigkeit der Annahme der Atomgewichtszahl 240 immer wahrscheinlicher machten; ein Uranpentachlorid <sup>2)</sup>, ein den normalen Chromaten analog zusammengesetztes Uranat <sup>3)</sup> u. s. w.; eine definitive Entscheidung konnte aber nur durch die Ermittlung der specifischen Wärme des metallischen Urans und durch die Bestimmung der Dampfdichte von flüchtigen Uranverbindungen erzielt werden. Meine in letzterer Hinsicht unternommenen Versuche, die Dampfdichte des Uranbromids und -chlorids zu bestimmen, führten mich zu dem Resultate, dass dem in Rede stehenden Element in der That das von Mendelejeff zugeschriebene Atomgewicht 240 zukommt.

Die Hauptpunkte meiner Untersuchung seien hier kurz mitgetheilt.

### Darstellung des Uranobromids.

R. Herman <sup>4)</sup> erhielt Uranobromid, indem er krystallisirtes Uranoxydul mit dem sechsfachen Gewicht Stärke mischte und über das in einer Porzellanröhre befindliche Gemenge Bromdämpfe leitete; zugleich mit obiger Verbindung schien ihm auch ein gelbes Oxybromid zu entstehen.

Ich gewann das Bromid absolut rein auf folgende Weise: Reines Uranoxyduloxyd wird nach dem Vermischen mit Kohle in einer schwer schmelzbaren Glasröhre durch gelindes Erwärmen mittelst eines gewöhnlichen Verbrennungssofens vollständig getrocknet; vor das Gemenge bringt man, um das Fortreissen von Substanztheilchen zu verhindern, Glaswolle. Nachdem alle Feuchtigkeit entfernt ist, verdrängt man die atmosphärische Luft durch einen Strom von Kohlendioxyd, erhitzt die Röhre bis zum heftigen Glühen an der Stelle, wo sich das Gemisch befindet, lässt das Kohlendioxyd durch ein Gefäss mit Brom streichen und leitet es, mit Bromdämpfen beladen, über das

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Supplementband 8, 178.

<sup>2)</sup> Roscoe, diese Berichte VII, 1131.

<sup>3)</sup> Zimmermann, diese Berichte XIV, 440.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1861, 260. Inauguraldissertation. Göttingen 1861.

Gemenge. Das zu verwendende Brom muss auf's sorgfältigste durch Destillation über Bromkalium, Mangandioxyd und Phosphorpentoxyd von Chlor, Bromwasserstoff und Wasser befreit worden sein. Nach kurzer Zeit der Einwirkung des Bromdampfes setzt sich an dem kälteren Theil der Röhre ein in dünneren Schichten bräunlich, in dickeren dunkelbraun, bis schwarz aussehender Körper an, und zwar in Form von glänzenden Blättchen, welche beim Erhitzen schmelzen, einen braunen Dampf bilden und sich an den kälteren Theilen der Röhre wieder unverändert verdichten. Der Bromdampf wird schliesslich durch Kohlendioxyd verdrängt und die Versuchsröhre wegen der grossen Hygroskopicität der gebildeten Verbindung dicht verschlossen oder zugeschmolzen aufbewahrt. Das erhaltene Bromid löst sich mit grüner Farbe und unter Zischen in Wasser.

#### Gewichtsanalyse des Uranobromids.

Bezüglich des Abwägens der Substanz verfuhr ich bei der Gewichtsanalyse und bei der Dampfdichtebestimmung in der Art, dass die ursprünglich zur Darstellung des Bromids verwendete Röhre in kleinere, mit geringen Mengen Substanz gefüllte, zugeschmolzene Röhrchen ausgezogen wurde, welche mit dem Diamanten angeritzt, gewogen und dann mittelst eines erhitzten Glasstabes auseinander-gesprengt wurden. Später wurden beide Theile zurückgewogen. Auf diese Weise gelingt es, die Substanz vollständig unverändert für die Versuche anwenden zu können. Das Brom wurde gewichtsanalytisch als Bromsilber, das Uran nach vorgängiger Fällung durch Ammoniumsulfid und Zersetzung des gebildeten Uranylsulfids als  $U_3O_8$  bestimmt.

Angew. Substanzmenge	In 100 Theilen:			
	Gefunden		Berechnet für $U Br_4$	
	Br	Ur	Br	Ur
1) 0.2685 g	57.13	42.92	—	— pCt.
2) 0.3187 g	57.28	42.75	57.14	42.86 -
3) 2.3223 g	57.17	42.78	—	— -

Die analysirte Bromverbindung erwies sich als reines Urantetrabromid ( $U = 240$ ).

Versuche, ein Uranpentabromid zu gewinnen, führten zu keinem Resultate, indem Urantetrabromid, mit Brom im zugeschmolzenen Rohre selbst lange Zeit auf circa  $230^{\circ}$  erhitzt, nach Entfernung des Broms durch einen Strom von Kohlendioxyd bei der Gewichtsanalyse sich unverändert erwies.

#### Dampfdichtebestimmung des Uranobromids.

Die Bestimmung der Dampfdichte des Urantetrabromids wurde nach der trefflichen Luftverdrängungsmethode von V. Meyer <sup>1)</sup> vor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 2258.

genommen und zwar im lehmbeschlagenen Kaliglasgefäß. Die Erhitzung des Apparates geschah in einem kleinen Perrot'schen Ofen mit circa  $1\frac{1}{2}$  Meter langem Zugrohr, welcher mir von Hrn. Prof. Stölzl vom hiesigen Polytechnicum freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Die Verdampfung musste im Stickstoff vorgenommen werden, welchen ich durch Ueberleiten von Luft über eine lange Schicht glühenden Kupfers darstellte. Der so erhaltene Stickstoff, welcher absolut sauerstofffrei ist, indem er selbst nach stundenlangem Durchstreichen durch alkalische Pyrogallussäurelösung nur eine unbedeutende Bräunung derselben bewirkt, wird zuerst durch Chlorcalcium und weiterhin durch Phosphorpentoxyd getrocknet.

Das Urantetrabromid verdampft bei Rothglut des Ofens sehr rasch und findet sich nach Beendigung des Versuches an den Wänden des Verdampfungsgefäßes theils strahlenförmig krystallinisch, theils in dunkleren, dickeren Schichten; es löst sich nach dem Versuche vollkommen in Wasser mit grüner Farbe und giebt die charakteristischen Uranoxydulreaktionen<sup>1)</sup>; z. B. Ammoniak erzeugt einen grünen Niederschlag von Uranoxyhydroxyd, welcher sich rasch an der Luft unter Bildung von Oxyduloxyd braun bis schwarz färbt. Es wurde ferner constatirt, dass eine Dissociation der Substanz bei der Verdampfung nicht stattfindet, indem Stickstoff, durch das Versuchsgefäß geleitet, in als Sperrflüssigkeit vorgelegter Jodkaliumstärkelösung keine Abscheidung von Jod hervorrief. Die Glasgefäße zeigten sich nach den Versuchen vollständig unangegriffen.

Angew. Substanzmenge	Volum	Temperatur	Barometerstand	Gefundene Dampfdichte
1) 0.1528 g	7.3 ccm	28°	723.92 mm	19.50
2) 0.0970 g	4.6 -	25°	723.92 -	19.33
3) 0.1308 g	6.3 -	28°	723.915 -	19.34
4) 0.1332 g	6.2 -	24°	723.92 -	19.58
5) 0.0859 g	4.1 -	27.5°	724.9 -	19.44
6) 0.1120 g	5.3 -	27°	723.92 -	19.58.

Die Dampfdichte des Uranobromids beträgt bei Annahme des Atomgewichtes des Urans zu 120:9.68, bei einem Atomgewicht von 240:19.36, eine Zahl, welche mit den bei obigen Versuchen gefundenen Werthen hinreichend genau übereinstimmt, indem sich als Mittel aus denselben 19.46 berechnet.

---

<sup>1)</sup> Die meisten Uranoxydulreaktionen finden sich in sämtlichen anorganischen und analytischen Lehrbüchern falsch angegeben; ich behalte Näheres hierüber einer späteren Mittheilung vor.

### Darstellung des Uranochlorids.

Das Uranochlorid wurde nach Pélilot's Vorschrift <sup>1)</sup> durch Glühen eines Gemenges von Uranoxyduloxyd und Kohle im Chlorstrom dargestellt, wobei sich dasselbe als rother Dampf verflüchtigt, welcher sich an dem kalten Theile der Röhre in dunkelgrünen bis schwarzen, krystallinischen Massen (nach Rammelsberg <sup>2)</sup> in regulären Oktaëdern) verdichtet. Gleichzeitig bildet sich aber nach Roscoe's <sup>3)</sup> Untersuchungen Uranpentachlorid, und zwar je nach der Schnelligkeit des Chlorstroms entweder in Krystallen oder als lockeres, leicht bewegliches, braunes Pulver; diese Verbindung zerfällt jedoch bei 235° in einer Kohlendioxydatmosphäre vollständig in Urantetrachlorid und Chlor. Ich schmolz daher das gebildete Uranochlorid stets im Kohlensäurestrom um und verfuhr bezüglich des Aufbewahrens, Abwägens u. s. w. des ebenfalls äusserst hygroskopischen Urantetrachlorids genau so, wie es bei der entsprechenden Bromverbindung ausführlich mitgetheilt wurde.

#### Gewichtsanalyse:

Angew. Substanzmenge	In 100 Theilen			
	Gefunden		Berechnet für UCl <sub>4</sub>	
	Cl	Ur	Cl	Ur
0.461 g	37.30	62.57	37.17	62.83 pCt.

### Dampfdichtebestimmung des Uranochlorids.

Die Bestimmung der Dampfdichte des Uranochlorids geschah unter denselben Verhältnissen und Beobachtungen wie beim Bromid; das Verdampfungsgefäß war nach beendigtem Versuche mit grünen Krystallen. und dickeren Schichten von dunklerer Farbe bedeckt; die Substanz löste sich leicht und vollkommen in Wasser und erwies sich oxydfrei; eine Dissociation des Dampfes fand nicht statt; die Gefässe waren unangegriffen.

Angew. Substanzmenge	Volum	Temperatur	Barometerstand	Gefundene Dampfdichte
1) 0.0848 g	6.0 ccm	28°	719.9324 mm	13.24
2) 0.0820 g	5.8 -	28°	713.942 -	13.36
3) 0.0888 g	6.2 -	27°	716.9424 -	13.40
4) 0.0763 g	5.4 -	29°	719.9324 -	13.31.

Die Dampfdichte des Uranochlorids berechnet sich unter Zugrundelegung des Atomgewichtes 120 für Uran zu 6.605, bei Uran = 240 zu 13.21, eine Zahl, mit welcher das Mittel aus obigen Versuchen 13.33 gut übereinstimmt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 43, 259.

<sup>2)</sup> Krystallogr. Chemie 1855, S. 53.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VII, 1183.

Der Umstand, dass die Dampfdichtebestimmungen des Urantetrbromids und -chlorids als Atomgewichtszahl für das Element Uran 240 ergaben, lässt die Annahme Mendelejeff's ausserordentlich an Berechtigung gewinnen; die Bestimmung der specifischen Wärme des metallischen Urans, mit welcher ich mich weiterhin zu beschäftigen gedenke, soll die definitive Entscheidung bringen.

Ich spreche am Schluss dieser Arbeit den Hrn. Hermann Reisenegger und Otto v. d. Pfordten meinen besten Dank für ihre gediegene und eifrige Unterstützung aus.

### 371. Th. Thomsen: Eine Berichtigung.

(Eingegangen am 15. August.)

In meiner letzten Notiz über das optische Drehungsvermögen haben durch einen Druckfehler 8 Zeilen einen unrichtigen Platz erhalten, wodurch meine Bemerkungen über die Landolt'schen Versuche zum Theil unverständlich geworden sind. Die Zeilen 21 — 28 S. 1655, worin die Lösungen von Campher in Essigsäure, Alkohol und Dimethylanilin besprochen sind, gehören zur folgenden Seite (S. 1656) und sind unmittelbar nach der ersten Tabelle einzufügen. Uebrigens verweise ich auf die „Berichtigungen“ in diesem Hefte.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, 13. August 1881.

### 372. Ad. Claus: Zur Kenntniss des Dichinolins.

(Eingegangen am 16. August.)

Wie ich in einer früheren Notiz (diese Berichte XIV, 82) mitgetheilt habe, entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Chinolin mit Anilin ohne Entwicklung von Ammoniak eine neue, feste, krystallinische Base, die, wie ich damals gleichfalls schon bemerken konnte, auch beim Erhitzen von salzsaurem Chinolin für sich allein oder mit Chinolin gebildet wird. Ich habe diese Reaktion in Gemeinschaft mit H. du Mesnil eingehender verfolgt und wir haben dabei gefunden, dass die entstehende Base nichts anderes ist, als das von Hrn. Williams (Chem. News 43, 145) durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin erhaltene Dichinolin.

In der That nimmt also das Anilin an der Umsetzung selbst nicht Theil, begünstigt dieselbe aber insofern, als es aus einem Theil des Chinolinsalzes diese Base freimacht. Zur Gewinnung des Dichinolins verfährt man am besten in der Art, dass man salzsaures Chinolin — für sich allein, mit Anilin oder mit Chinolin — etwa