

fach zusammengesetzte Producte liefern unter Zerstörung des Benzolkerns. Mithin findet die Behauptung Cannizzaro's<sup>1)</sup>, dass das Santonin ein Additionsproduct des Naphtalins mit mehreren Seitenketten sei, eine weitere Stütze in seiner Unfähigkeit, vom Benzol oder Naphtalin sich ableitende Carbonsäuren zu bilden.

### 359. Gerhard Krüss und L. F. Nilson: Ueber das Aequivalent und Atomgewicht des Thoriums.\*)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. April von Hrn. Gerhard Krüss.)

Die Ermittlung des Thoriumaequivalentes war vor einiger Zeit bei Untersuchung des Thorites von Arendal vorgenommen worden und hatte die Zahl 58.10 ergeben<sup>2)</sup>, während nach früheren Versuchen anderer Autoren, wie Berzelius, Chydenius, M. Delafontaine, Hermann, Cleve meist etwas höhere Werthe anzunehmen waren<sup>3)</sup>.

Das Atomgewicht des Thoriums nahm man, wenn auch noch keine Dampfdichtebestimmungen von Thoriumverbindungen vorlagen, wie bekannt allgemein als Vierfaches des Aequivalentes an. Für diese Ansicht hatte man verschiedene Gründe; vor Allem sprach hierfür die specifische Wärme des Metalles. Man hatte für dieselbe einen solchen Werth gefunden, dass, wenn  $\text{Th} = 232.4$  ist, dieselbe eine ganz normale Atomwärme  $= 6.4$  für das Thorium lieferte<sup>4)</sup>. Vor zwei Jahren bestimmte indessen Troost<sup>5)</sup> die Dampfdichte des Thoriumchlorides und erhielt dabei, ohne die Versuchsverbindungen näher anzugeben, Werthe, welche ihm die Zweiwerthigkeit des Thoriums zu beweisen schienen. Einem bivalenten Elemente vom ungefähren Atomgewicht 116 kann jedoch im natürlichen Systeme der Elemente keine Stellung angewiesen werden; eine Wiederholung der Dampfdichtebestimmungen des Thoriumchlorides erschien deshalb sehr erwünscht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2264.

<sup>2)</sup> Oefers. af k. Svenska Vetenskaps Akademiens Förhandlingar 1887, No. 5. Der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm in der Sitzung vom 11. Mai 1887 mitgetheilt.

<sup>3)</sup> L. F. Nilson: Diese Berichte XV, 2519 (wenn O = 8, S = 16).

<sup>4)</sup> Eine kritische Besprechung dieser Bestimmungen findet sich in der oben citirten Abhandlung.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVI, 162.

<sup>6)</sup> Compt. rend. CI, 360 (1835, 3 Août).

Wie folgende Mittheilung zeigt, haben wir daher das Aequivalent des Thoriums von Neuem ermittelt, sowie durch eine Reihe von Dampfdichtebestimmungen des Chlorides das Atomgewicht des Thoriums endgültig festgestellt.

#### 1. Darstellung reiner Thorerde aus Thorit von Brevig.

Um bei unseren Versuchen in keiner Weise durch Mangel an Material beschränkt zu sein, wurden grössere Mengen von reinem Thoriumsulfat bereitet und zu diesem Zwecke ungefähr 2 Kilo des Thorites von Brevig, oder des gleichen Mineralen, in welchem das Thorium von Berzelius entdeckt wurde, in Arbeit genommen. Der Thorit von Arendal war zwar bei früherer Gelegenheit<sup>1)</sup> schon in grösserer Menge verarbeitet worden; es erschien aber von Interesse, auch den Thorit von Brevig durch ähnliche Verarbeitung auf seine näheren Bestandtheile zu untersuchen. Auch in diesem Thorite konnten fast alle anderen seltenen Erden nachgewiesen werden, über deren Vorkommen im Brevigthorit<sup>2)</sup> man bisher nur eine sehr beschränkte Kenntniss hatte. Die Reinigung des Thoriumsulfates wurde nach einer Abänderung der früheren beim Verarbeiten des Arendalthorits angewandten Methode vorgenommen und dadurch ein Weg gefunden, auf welchem man noch bequemer und in noch kürzerer Zeit als früher grössere Mengen von Thorerde gewinnen kann, welche vollständig frei von anderen, dieselbe stets begleitenden seltenen Erden ist.

Das Mineralpulver wurde mit Wasser und Schwefelsäure im geringen Ueberschusse angerührt, die Masse eingetrocknet, fein pulverisirt und von dem Schwefelsäureüberschusse durch geeignetes Erhitzen in Platinschalen befreit. Der Rückstand wurde, um jeder Erwärmung bei der Lösung möglichst vorzubeugen, allmählig in 6—7 Theile gemischtes Eis und Wasser eingetragen. Es musste Eiswasser angewandt werden, denn bei Erwärmung geht das wasserfreie Thoriumsulfat in einen hydratischen, sehr schwerlöslichen Zustand über. Der ungelöste Rückstand wurde erhitzt, um darin befindliches hydratisches Sulfat wieder in wasserfreies Sulfat überzuführen und dann noch einmal mit Eiswasser behandelt, wonach die ungelöste Kieselsäure abfiltrirt und durch Pressen von jeder Mutterlauge befreit wurde.

Die stark gelb gefärbte Lösung der gemischten Sulfate wurde mit überschüssigem Ammoniak zum Kochen erhitzt, die gefällten Hydrate durch Decantation mit Wasser, bis die Waschwässer keinen Gehalt an Kalk mehr erkennen liessen, von Alkalien und alkalischen Erden

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

<sup>2)</sup> Ueber die übrigen seltenen Erden im Brevigthorit siehe unsere Abhandlung: »Ueber die Componenten einiger seltener Erden« in dem nächsten Hefte der Berichte.

befreit, nachher in Salzsäure gelöst und aus der sauren Lösung mittelst Oxalsäure die Oxalate der seltenen Erden gefällt. Durch häufige Decantation mit kochendem Wasser wurde der Niederschlag ausgewaschen, bis in der überstehenden Flüssigkeit kein Eisen mehr nachweisbar war, hierauf abgesogen, getrocknet und bis zur vollständigen Zersetzung des Oxalates geglüht. Die auf diesem Wege aus 2 kg Thorit erhaltene Erde von schwach braungelber Farbe wog 857 g. Dieselbe wurde wiederum durch Anreiben mit Wasser und überschüssiger Schwefelsäure zu einem schwerflüssigen Brei, Trocknen der Masse und Abtreiben des Schwefelsäureüberschusses in Sulfat übergeführt, welches 1486 g wog. Dieses Sulfat der rohen Thorerde war schwach schwefelgelb gefärbt und enthielt ausser Thoriumsulfat Salze von Ceritoxiden und Yttererden, deren Anwesenheit im Thorit von Brewig schon zum Theil im Absorptionsspectrum der Lösung des Rohsulfates zu erkennen war. Ausserdem fanden sich im rohen Thoriumsulfat noch geringe Mengen von Mangan, dessen Oxalat trotz seiner Löslichkeit in Salzsäure bei Fällung der seltenen Erden mittelst Oxalsäure aus saurer Lösung stets in kleinen Quantitäten mit niedergeschlagen wird <sup>1)</sup>.

Um aus diesem Gemisch von Sulfaten nun ein reines Thoriumsulfat darzustellen, haben wir in der Hauptsache dasselbe Verfahren angewandt, das beim Verarbeiten des Arendalthorites schon benutzt wurde und welches sich darauf gründet, dass die wasserfreien Sulfate der Erden, die sich in Eiswasser leicht lösen, bei Zimmertemperatur aus der Lösung Wasser aufnehmen. Da die wasserhaltigen Thoriumsulfate  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8$  oder  $9\text{H}_2\text{O}$  in Wasser verhältnissmässig weit schwerer löslich sind als die entsprechenden Salze der Ceritoxide und Yttererden, so scheiden sie sich beim Erwärmen der Lösungen auf Zimmertemperatur grösstentheils ab, während die Cerit- und Yttererden-Sulfate in den Mutterlaugen gelöst bleiben. Da ferner eine Filtration grösserer Quantitäten von Sulfatlösungen bei  $0^\circ$  sehr zeitraubend, umständlich <sup>2)</sup> und gar nicht nöthig erschien, so vereinfachten wir das früher angewandte Verfahren wesentlich dadurch, dass wir die Filtration der Lösung ganz umgingen. Es hatte sich nämlich beim Verarbeiten des Arendalthorites gezeigt, dass der geringe ungelöste Rückstand von Erde, welchen man beim Auflösen selbst reinsten Thoriumsulfates in Eiswasser erhält, nichts anderes als wasserhaltiges, ebenfalls reines Thoriumsulfat ist, weshalb wir die Ausfällung der Gesamt-

<sup>1)</sup> Siehe auch oben citirte Abhandlung: diese Berichte XV, 2522.

<sup>2)</sup> Sehr oft wurden bei Filtration solcher Lösungen die Filterporen durch Aukrystallisation wasserhaltigen Sulfates verstopft, was Material- oder Zeitverlust verursacht.

menge von Thoriumsulfat aus den Rohsulfat-Lösungen in folgender Weise vornahmen.

Das gewonnene Rohsulfat von 1486 g wurde in 6 Liter Eis und Eiswasser in einer grossen Porzellanschale allmählig eingetragen<sup>1</sup> und durch lebhaftes Umrühren fortwährend gut aufgeschlämmt in der stets auf 0° bleibenden Flüssigkeit gehalten.

In ungefähr einer halben Stunde war fast alles Sulfat in Lösung gegangen, nur eine ziemlich unbedeutende Salzquantität, welche in hydratischen, schwerlöslichen Zustand übergegangen war, blieb ungelöst. Die Flüssigkeit wurde nicht filtrirt, sondern in den Schalen einige Stunden sich selbst überlassen, um die Zimmertemperatur allmählig annehmen zu können. Ungefähr zwei Drittel des in Lösung befindlichen wasserfreien Sulfates schied sich hierbei hauptsächlich als  $\text{Th}(\text{SO}_4)^2 + 8 \text{H}_2\text{O}$  am Boden der Gefässe ab, während der kleinere Theil des Thoriumsulfates, sowie fast die Gesamtmenge aller Sulfate der Ceritoxide und Yttererden in Lösung blieb. Letztere wurde abgessogen, der Niederschlag auf dem Conus abgesogen, mit vielem Wasser gewaschen, die Filtrate mit der Mutterlauge vereinigt und in Platinschalen eingedampft. Das ausgefallene Thoriumsulfat wurde durch vorsichtiges Erhitzen entwässert und gab 1148 g wasserfreies Sulfat, welche in gleicher Weise mit 5 Liter Eiswasser behandelt, 957 g wasserfreies Thoriumsulfat ergaben. In der ersten Mutterlauge blieben also 56.3, in der zweiten nur mehr 38.2 g Sulfat per Liter gelöst. Erstere hatte auch noch 18 Absorptionstreifen bei Anwendung einer 12 cm dicken Flüssigkeitsschicht im Spectrum erkennen lassen, während Letztere bei gleicher Schichtendicke nur den stärksten Streifen des alten Didyms bei D in einer Breite von 1—2 Wellenlängen erkennen liess.

Die in den Mutterlaugen enthaltenen Sulfate wurden nach dem Eindampfen und Entwässern in gleicher Weise wie das Rohsulfat wiederholt mit Eiswasser behandelt, bis die Mutterlaugen des ausfallenden Thoriumsulfates nur mehr die D-Linie des Didyms in oben erwähnter Intensität aufweisen. So wurden schliesslich 1317 g wasserfreies Sulfat gewonnen, welches abermals mit 6 Liter Eiswasser behandelt, eine Mutterlauge lieferte, die selbst die D-Linie des Didyms bei 13 cm dicker Flüssigkeitsschicht kaum mehr erkennen liess.

Ein Theil des dabei ausgefällten Sulfates wurde in unten mitgetheilter Weise zur Aequivalentbestimmung gereinigt und ergab ein Aequivalent von 57.49 und 57.43 für Thorium, während früher der Werth 58.10 gefunden worden war; das Material war also schon fast rein. Da jedoch die weitere vollständige Reinigung derselben von mehreren Aequivalentbestimmungen der Erde begleitet wurde, so verweisen wir bezüglich derselben auf den folgenden Abschnitt.

## 2. Bestimmung des Thoriumäquivalentes.

Das wasserfreie Thoriumsulfat wurde zum vierten Male mit Eiswasser behandelt und ein Theil des ausfallenden wasserhaltigen Sulfates zur Aequivalentbestimmung gereinigt, indem aus einer klaren Lösung des entwässerten Sulfates in Eiswasser alles Thoriumhydroxyd durch überschüssiges Ammoniak gefällt und dasselbe mit Ueberschuss von Ammoniak einige Zeit gekocht wurde. Das Hydrat wurde nach dem Waschen in Salzsäure gelöst und nochmals der gleichen Behandlung unterworfen. Die schliesslich erhaltene saure Thoriumchloridlösung wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat des erhaltenen kleinen Niederschlages mit einer Lösung von sublimirter Oxalsäure gefällt, das Oxalat getrocknet, geglüht und die erhaltene Erde durch Behandlung mit Wasser und völlig reiner Schwefelsäure in Sulfat übergeführt, welches zur Herstellung von Lösungen reinsten Thoriumsulfates in völlig reinem, zu diesem Zwecke besonders gereinigtem Wasser diente.

Mehrfach wurde versucht durch Eindampfen derartiger Lösungen und vorsichtiges Entwässern des Rückstandes ein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten, jedoch immer erfolglos, selbst wenn in einigen Fällen vor dem letzten Auflösen des Sulfates beim Abtreiben der überschüssigen Schwefelsäure die Hitze höher als nothwendig gesteigert worden war. Derartige nicht krystallisirte Sulfate liefern bei Aequivalentbestimmungen keine zuverlässigen Resultate, weshalb wieder, wie dieses auch früher geschehen, eines der krystallisirten Thoriumsulfate als Ausgangsmaterial für die Darstellung des wasserfreien Sulfates bei den Aequivalentbestimmungen gewählt werden musste.

Es sollte nun versucht werden, aus der Lösung des viermal mit Eiswasser behandelten Thoriumsulfates das Salz  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$  zu erhalten; dieses gelang jedoch nie, sondern es krystallisirte immer  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$  aus, gleichgültig, ob die Lösungen neutral, schwach oder stärker sauer waren, ob sie bei  $6-8^\circ$ , bei  $12^\circ$  oder bei  $15-18^\circ$  der Krystallisation überlassen wurden. Das Salz  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$  konnte bei dieser Untersuchung in keinem Falle erhalten werden, was aus folgenden Wasserbestimmungen der verschiedenen Präparate, welche aus Thoriumsulfatlösungen für die Aequivalentbestimmungen krystallisirt wurden, hervorgeht:

Ver- such	Angewandte Gramm wasserhal- tiges Salz	Gehalt an $H_2O$ in		Temperatur während der Kry- stallisation	Bemerkungen
		Grammen	Procenten		
I.	2.84795	0.7279	25.57	8°	Lösung neutral
II.	3.2582	0.8326	25.55	16°	» »
III.	0.3876	0.09885	25.50	6°	» »
IV.	1.5910	0.4049	25.45	6°	Lösung mit wenigen Tropfen $H_2SO_4$ versetzt
V.	1.7889	0.4551	25.44	12°	
VI.	1.5609	0.3979	25.49	6°	Die Menge der freien Säure in den Lösungen, aus wel- chen Präparate IV bis IX erhalten wurden, nahm von IV bis IX zu.
VII.	1.1551	0.2944	25.49	18°	
VIII.	2.0698	0.5281	25.51	7°	
IX.	2.0419	0.5202	25.47	7°	Sulfat in 3procenti- ger $H_2SO_4$ gelöst

Mittel = 25.497

Für die Formel  $Th(SO_4)_2 + 8 H_2O$  berechnet sich ein Wassergehalt von 25.33 pCt., während das Salz  $Th(SO_4)_2 + 9 H_2O$  27.38 pCt. Wasser enthält. Die Analysen zeigen, dass immer das Sulfat mit 8 Molekeln Wasser vorlag (es wurde immer 0.1 bis 0.2 pCt. Wasser wegen der Hygroskopicität des Salzes ganz wie früher mehr gefunden), was auch schon äusserlich an der warzenförmigen Gestalt der Krystalle zu erkennen war. Aus welchem Grunde das Salz  $Th(SO_4)_2 + 9 H_2O$  nie erhalten wurde, konnte bis jetzt noch nicht ermittelt werden. Jedoch auch das Thoriumsulfat mit 8 Molekeln Wasser lieferte bei vorsichtigem Erhitzen wasserfreies Sulfat von constanter Zusammensetzung, und wurde deshalb als Ausgangsmaterial bei den Aequivalentbestimmungen verwendet. Dieselben ergaben bei der Analyse der 3-, 4-, 5-, 6mal durch Behandlung mit Eiswasser gereinigten Producte von Thoriumsulfat folgende Aequivalentzahlen:

Das Thoriumsulfat wurde durch Behand- lung mit Eiswasser gereinigt	Für Thorium gefundenes Aequivalent	Mittel
3 mal . . . . .	57.49	57.46
» . . . . .	57.43	
4 mal . . . . .	57.85	57.855
» . . . . .	57.86	
5 mal . . . . .	57.97	57.975
» . . . . .	57.98	
6 mal . . . . .	57.99	57.975
» . . . . .	57.96	

Nach fünfmaliger Behandlung des Sulfates mit Eiswasser war das Aequivalent des Thoriums constant und ebenso gross erhalten worden, wie das, welches bei der Analyse des früher aus dem Arendalsthorit dargestellten und nach einer etwas verschiedenen Methode gereinigten Thoriumsulfates gefunden wurde<sup>1)</sup>. Da früher den Berechnungen das Verhältniss  $O = 16$ , in dieser Mittheilung wegen besserer Vergleichbarkeit mit den Meyer-Seubert'schen Atomgewichtszahlen für O die Zahl 15.96 zu Grunde gelegt, ferner die Reduction der scheinbaren Gewichte auf den luftleeren Raum bisher nicht vorgenommen wurde, so seien die vier analogen Aequivalentbestimmungen am Material von Arendal<sup>2)</sup> in folgende Zusammenstellung aufgenommen, welche über die Einzelheiten der Aequivalentbestimmungen in Thoriumsulfat aus Thorit von Brevig berichtet. Die Bestimmungen selbst wurden ebenso wie die am Arendalsmateriale ausgeführt<sup>3)</sup>.

(Siehe Tabelle auf Seite 1672)

Aus der Zusammenstellung ersieht man, dass sehr wenig von einander abweichende Aequivalentwerthe erhalten werden, ob man der Rechnung das Verhältniss der gewonnenen Erde zum Gewichtsverluste des Thoriumsulfates beim Glühen —  $ThO^2 : SO^3$  — oder jenes des eingewogenen Sulfates zur Thorerde —  $Th(SO^4)^2 : ThO^2$  — zu Grunde legt. Die nahe Uebereinstimmung der beiden Werthe 57.977 und 57.997 zeugt für die Güte der angewandten Methode. Da ferner für das Thorium im Brevigthorite fast genau dasselbe Aequivalent gefunden wurde, wie für jenes im Arendalsthorite, trotzdem das Brevigmaterial auf einem etwas modificirten Wege gereinigt worden war, wie dasjenige von Arendal, (gefundene Differenz der Aequivalente = 0.002), so kann hiermit wohl die Beantwortung der Frage nach dem Aequivalent des Thoriums als erledigt angesehen werden.

### 3. Dampfdichte des Thoriumchlorides.

Wie schon erwähnt, glaubte Troost in Folge von drei Dampfdichtebestimmungen des Thoriumchlorides<sup>4)</sup> das Metall als zweiwerthig annehmen zu dürfen. Jedoch stimmen die von Troost erhaltenen Werthe 5.90, 7.01, 7.49 für die Dampfdichte des Chlorides untereinander und mit dem berechneten Werth 6.464 nicht besonders überein, ebenso machte Troost leider keine nähere Mittheilung über die Darstellungsweise und Reinheit des von ihm angewandten Chlorides, sowie über verschiedene andere Versuchsbedingungen. Nachdem zwei Jahre

<sup>1)</sup> l. c. 2530.

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> l. c. 2527.

<sup>4)</sup> loc. cit.

## Aequivalentbestimmung des Thoriums im wasserfreien Thiumsulfat.

Nummer des Versuchs	Reinigungsmethode	Das Thorium-sulfat stammte aus	Angewandte Gramm wasser-freies Sulfat		Gefundener Gehalt an SO <sub>3</sub>		Gefundener Gehalt an Thorerde		Aequivalent des Thoriums O = 15.96 S = 31.98	
			Gramm	pCt.	Gramm	pCt.	Gramm	pCt.	$\frac{1}{R_2O} : SO_3$	$\frac{1}{R_2SO_4} : R_2O$
I.	5 Mal mit Eiswasser behandelt	Thorit von Brevig	1.1630		0.4385	37.704	0.7245	62.296	57.973	57.993
II.	»	»	0.8607		0.3245	37.702	0.5362	62.293	57.980	Mittel 58.000
III.	6 Mal mit Eiswasser behandelt	»	1.5417		0.5812	37.699	0.9605	62.301	57.989	Mittel 58.009 = 57.996
IV.	»	»	1.5217		0.5738	37.708	0.9479	62.292	57.963	57.983
V.	Durch 4 maliges Krys- tallisiren aus Eis- wasser als Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 8 H <sub>2</sub> O gereinigt	Thorit von Arendal	1.4467		0.5454	37.700	0.9013	62.300	57.986	58.006
VI.	»	»	1.6970		0.6398	37.702	1.0572	62.298	57.980	Mittel 58.000 = 57.998
VII.	»	»	2.0896		0.7879	37.706	1.3017	62.294	57.969	57.989
VIII.	»	»	1.5710		0.5923	37.702	0.9787	62.298	57.979	57.999
Summa:			11.8914		4.4834	37.703	7.4080	62.297	57.977	57.997



nunmehr verflossen sind, ohne dass er seine Absicht, diese Bestimmungen noch einmal zu wiederholen, verfolgt hat, haben wir diese Arbeit aufgenommen und theilen hier in aller Kürze die gewonnenen Resultate mit, indem wir auf eine ausführlichere Mittheilung, die in der »Zeitschrift für phys. Chemie« erscheinen soll, hiermit verweisen.

Reines Thoriumchlorid stellten wir durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf metallisches Thorium dar, und zwar nach demselben Verfahren, nach welchem reines Berylliumchlorid aus Berylliummetall und Salzsäuregas zu demselben Zwecke früher erhalten worden war.<sup>1)</sup> Metallisches Thorium wurde aus dem für die oben mitgetheilten Aequivalentbestimmungen gereinigten Thoriummateriale in bekannter Weise dargestellt.<sup>2)</sup> Das Metallpräparat enthielt ungefähr 92 pCt. reines Metall und 8 pCt. Thorerde, ausserdem nur äusserst geringe Spuren von Eisen. Das Thoriummetall wird unter Feuerphänomen von trockenem, luftfreien Salzsäurestrom bei anfangender Rothgluth in Thoriumchlorid verwandelt, während die Mengen eingemischter Thorerde nicht angegriffen und Spuren von Eisen in Ferrochlorid übergeführt werden. Die dabei entwickelte Wasserstoffmenge liess, in einem Schiff'schen Apparate aufgefangen, aus ihrem Verhältniss zum eingewogenen Metall erkennen, dass in der That Thoriumchlorid und nicht etwa ein Oxychlorid oder Thoriumchloroform gebildet worden war. Da das Thoriumchlorid sehr schwerflüchtig ist, musste das äussere Schutzrohr von Glas, welches das dünne, das Chlorid enthaltende Platinröhrchen bei der Chlorirung umgab, nach vollendeter Reaction durch eine übergeschobene Schutzhülse aus Platinblech ersetzt und die Temperatur zur vollen Rothgluth gesteigert werden, wobei die geringen Mengen von Ferrochlorid im Salzsäurestrom aus dem Platinrohr in ein auf das Ende desselben aufgeschobenes Glasröhrchen weg sublimirten.

Bei fernerer Steigerung der Temperatur bis zur beginnenden Weissgluth schmolz das zurückgebliebene Thoriumchlorid und sublimirte dann in das vordere Ende des Platinröhrchens, wo es sich in schönen weissen Nadeln absetzte. Diese konnte man mehrere Stunden an der Luft liegen lassen, bevor sie durch die Feuchtigkeit der Luft zerflossen. Thoriumchlorid ist also bei Weitem nicht so hygroskopisch, wie es nach den bisherigen Angaben erscheinen mag.<sup>3)</sup>

Die Chlorbestimmung in einem auf diesem Wege bereiteten Chloride ergab einen Gehalt von 37.83 pCt. Chlor, während das Thoriumchlorid theoretisch 37.89 pCt. Chlor verlangt. Die Dampfdichtebestimmungen

<sup>1)</sup> L. F. Nilson und Otto Pettersson: Journ. f. prakt. Chem. (2) 33, 1.

<sup>2)</sup> L. F. Nilson und Otto Pettersson: Diese Berichte XV, 2537 (1882).

<sup>3)</sup> Gmelin - Kraut: 2, 690.

wurden in einem Erhitzungsgefäße aus Platin vorgenommen nach der Methode, welche vor Kurzem beschrieben wurde <sup>1)</sup>, und ergab folgende Werthe:

In Thoriumchlorid wurde die Dampfdichte

Versuch	aus Material von	bei	gefunden gleich:
I	Brevigthorit	1400 <sup>0</sup>	9.835
II	»	1270 <sup>0</sup>	11.232
III	»	1140 <sup>0</sup>	11.556
IV	Arendalsthorit	1102 <sup>0</sup>	12.410
V	Brevigthorit	1057 <sup>0</sup>	12.424

Die theoretische Dichte des Chlorides  $\text{ThCl}_4$  ist 12.928.

Das Thorium ist also vierwerthig und es wurde die theoretische Dichte für das Chlorid fast erreicht, als man die Verdampfungstemperatur möglichst niedrig nahm. Jedoch ist aus obiger Tabelle ersichtlich, dass das Thoriumchlorid bei höherer Temperatur Dissociation erleidet, was man wohl als die wahrscheinliche Veranlassung zu den irrthümlichen Schlussfolgerungen des Herrn Troost ansehen könnte, sofern er nicht ausdrücklich sagte, dass er bei dem Siedepunkt des Zinks, also bei etwa 950<sup>0</sup> nach V. Meyer's Methode arbeitete, bei einem weit niederen Wärmegrad also, als das Chlorid sich in der That dissociert. Die fehlerhaften Resultate seiner Arbeit beruhen wohl wahrscheinlich auf der Anwendung eines unreinen Präparates, oder vielleicht auf einem Sauerstoffgehalt der angewandten Stickstoffatmosphäre, denn in diesem Falle wird  $\text{ThCl}_4$  bei Glühhitze momentan in  $\text{ThO}_2$  und  $\text{Cl}_4$  verwandelt.

#### 4. Atomgewicht des Thoriums.

Nachdem die Werthigkeit, sowie das Aequivalent des Thoriums genau ermittelt sind, sei im Folgenden die Berechnung des Atomgewichtes dieses Elementes, mit Einschluss der Reduction der bei den Bestimmungen gewogenen Mengen auf den luftleeren Raum, mitgetheilt.

Die Differenz zwischen den beiden aus den Summenwerthen erhaltenen Aequivalentzahlen 57.977 und 57.997 ist allerdings sehr gering, jedoch ist dem letzteren Werthe, welchem das Verhältniss des eingewogenen wasserfreien Sulfates zur gewogenen Erde zu Grunde liegt, entschieden der Vorzug zu geben, denn sollte bei der Constanzwägung

<sup>1)</sup> L. F. Nilson und Otto Pettersson: Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 1; Ann. de chim. et de phys. [6] 9, 554; Bihangtill K. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar, Bd. 11, No. 6.

der Thorerde ein Fehler von z. B.  $\frac{1}{10}$  mg begangen worden sein, so kommt derselbe bei dieser Berechnung weniger zur Wirkung, als wenn man bei Berücksichtigung des Verhältnisses der Erde zum Gewichtsverluste des Sulfates beim Glühen diesen Fehler zu gleicher Zeit auch die Schwefelsäureanhydridmenge im entgegengesetzten Sinne beeinflussen lässt. Deshalb wurde in die folgende Berechnung das Gewicht des wasserfreien Sulfates eingeführt und unter Annahme der Vierwerthigkeit des Thoriums wurden folgende Werthe für das Atomgewicht desselben erhalten:

	Scheinbares Gewicht	Minimum	Maximum
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 : \text{ThO}_2 =$	11.8914 : 7.4080		
	$= 1.60521 : 1$	1.60534	1.60510
$\text{Th} : \text{O} =$	14.53565 : 1	14.53215	14.53856
$\text{Th} : \text{H} =$	231.989 : 1	231.933	232.036

Um das wirkliche Atomgewicht des Thoriums durch Reduction der scheinbaren Gewichte auf den luftleeren Raum feststellen zu können, wurde das specifische Gewicht des wasserfreien Thoriumsulfates nach der von Otto Pettersson<sup>1)</sup> mitgetheilten Methode ermittelt. Die Versuchstemperatur war genau  $+ 17^\circ$ , bei welcher Temperatur das zu den Bestimmungen benutzte Benzol eine Dichte von 0.8732 besass.

#### Specifische Gewichtsbestimmung des wasserfreien Thoriumsulfates.

Eingewogenes Thoriumsulfat . . . . .	2.4344 g
Gewicht des Glasgefässchens in Benzol . . . . .	1.1277 „
Gewicht des Glasgefässchens-Thoriumsulfat in Benzol	3.0590 „

Specifisches Gewicht des wasserfreien Sulfates = 4.2252.

Das specifische Gewicht der reinen Thorerde war schon bei früherer Gelegenheit nach gleicher Methode ermittelt und gleich 10.220 gefunden worden<sup>2)</sup>. Unter Zugrundelegung dieser specifischen Gewichte für Sulfat und Erde, sowie Berücksichtigung dessen der Gewichtsstücke mit 8.4 ergeben sich folgende wirklichen Werthe für die Summen der bei den Aequivalentbestimmungen gewogenen Mengen von wasserfreiem Thoriumsulfat und Thorerde:

	Wirkliches Gewicht	Minimum	Maximum
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 : \text{ThO}_2 =$	11.8931 : 7.4078		
	$= 1.60548 : 1$		
$\text{Th} : \text{O} =$	14.52813 : 1		
$\text{Th} : \text{H} =$	231.869 : 1	231.813	231.916

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1559.

<sup>2)</sup> l. c. diese Berichte XV, 2536.

Die Zahl 231.869 ist kleiner als das Minimum 231.933, welches bei Berechnung mit scheinbaren Gewichten erhalten wurde, und es ist deshalb die Reduction der Gewichte auf den luftleeren Raum als eine nothwendige Correction zu betrachten.

Hiernach ergibt sich für das Atomgewicht des Thoriums  
 der Werth  $\overset{\text{IV}}{\text{Th}} = 231.87$ .

Stockholm, im April 1887.

### 360. Gerhard Krüss und L. F. Nilson: Ueber die Erden und die Niobsäure des Fergusonites \*).

(Eingegangen am 27. Mai.)

Ueber die im Fergusonit vorkommenden seltenen Erden und Säuren besitzen wir nur wenige Angaben mehrerer Mineralanalytiker<sup>1)</sup>. Da diese Autoren ihre Beobachtungen nur mit sehr unbedeutendem Materiale anstellen konnten, so ist auch unsere Kenntniss über die seltenen Elemente im Fergusonit bisher eine sehr beschränkte geblieben.

Um die Bestandtheile dieses Mineralen näher kennen zu lernen, nahmen wir deshalb eine Quantität von 3.5 kg in Arbeit, nämlich 2 kg Fergusonit aus Arendal in Norwegen und 1.5 kg aus Ytterby in Schweden, das Material von jedem Fundorte für sich behandelnd.

Das Mineralpulver wurde durch Schmelzen mit vier mal seines Gewichts Kaliumhydrosulfat in einer grossen Platinschaale aufgeschlossen, in welcher 400 gr Fergusonit auf einmal zersetzt werden konnten. Auf's feinste zertossen, wurde die Schmelze dann in grossen Glaszylindern mit kaltem Wasser ausgelaugt und decantirt, bis Ammoniak keinen Niederschlag im Waschwasser mehr gab. Der unlösliche Rückstand enthielt die Hauptquantität der im Minerale vorhandenen Metallsäuren. Die Lösung wurde mit überschüssigem Ammoniak gefällt, die entstandenen Hydrate auf Leinwandtüchern mit heissem Wasser so lange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser keine merkbare alkalische Reaction zeigte. Dann löste man dieselben in Salpetersäure und kochte die gewonnene Lösung mehrere Tage in grossen

\*) Oefvers. af k. Svenska Vetensk. Akad. Förhandl. 1887, No. 5. Der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm in der Sitzung vom 11. Mai 1887 mitgetheilt.

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Ch. II, 2, 61. (1876).