

Über Anwendungsmöglichkeiten von Thorium

Zur diesjährigen Preisaufgabe der Auerforschungsstiftung

Von Dr. PH. HOERNES und Dr. habil. N. RIEHL,

Wissenschaftliches Laboratorium der Auergesellschaft Berlin

Im kommenden Jahre werden 50 Jahre vergangen sein, seit Auer v. Welsbach seinen Thor-Cer-Gasglühlichtkörper, der heute die Grundlage des Auerstrumpfes bildet, zum Patent anmelden konnte¹⁾ und gleichzeitig die Fabrikation der zur Herstellung des Glühkörpers benötigten Thorium- und Cersalze aus Monazitsand in Atzgersdorf bei Wien in betriebsmäßigem Umfange aufnahm. Seit diesem Zeitpunkt sind Thoriumverbindungen und die seltenen Erden praktisch anwendbare Stoffe geworden, während sie bis dahin lediglich als wissenschaftliche Kostbarkeiten zu betrachten waren. Die sich darauf rasch entwickelnde Industrie, die durchweg auf der Verarbeitung von Monazitsand beruhte, legte den größten Wert auf ein möglichst quantitatives Ausbringen an Thorium; die geringen Mengen an Cersalzen, die für die Gasglühlichtkörper erforderlich waren, ließen sich leicht nebenbei aus den in überwiegenden Mengen anfallenden Ceriterden gewinnen. Der Hauptteil der seltenen Erden war aber zunächst unverwertbar. Langsam, doch stetig änderte sich dann das Bild. Die Ceriterden fanden steigende Anwendung, der Absatz des Thoriums aber erfuhr unter dem Einfluß der zunehmenden Elektrifizierung der Beleuchtung starke Einbußen. Daran konnte auch die Verwendung des Thoriums als Katalysatorbestandteil der Brennstoffsynthese nach Fischer-Tropsch keine entscheidende Wandlung bewirken. So stehen wir heute einer gewissen Überproduktion an Thorium gegenüber, die dazu zwingt, thoriumreiche Zwischenprodukte vorerst zu stapeln, die mangels Absatz nicht auf reine Thoriumverbindungen verarbeitet werden können. Diese Mengen vermehren sich durch den in stetem Steigen begriffenen Absatz an Ceriterden, Cer, Lanthan, Neodym, Praseodym. Selbst für das lange für unverwertbar geltende Lanthan haben sich neuerdings ganz spezifische Anwendungsgebiete erschlossen. Diesen Verhältnissen Rechnung tragend, hat die Auerforschungsstiftung sich entschlossen, in diesem Jahre die folgende Preisaufgabe zu stellen: „Für Thorium oder Thoriumverbindungen ist ein neues, wirtschaftlich wertvolles Anwendungsgebiet zu finden.“

Wie bereits oben erwähnt, kommt für eine Gewinnung von Thorium und seinen Verbindungen technisch nur Monazitsand zur Verarbeitung. Als vierwertiges Element läßt sich das Thorium von den meist dreiwertig auftretenden seltenen Erden in rohem Zustand verhältnismäßig leicht trennen. Die vollkommene Reinigung bis zu dem Reinheitsgrad, der für das für Glühkörperherstellung dienende Thoriumnitrat nötig ist, erfordert dagegen eine ganze Reihe von Operationen. Darf doch das Nitrat höchstens einige hundertstel Prozent an fixen Verunreinigungen insgesamt — von einzelnen nur höchstens tausendstel Prozent — besitzen. Für technische Zwecke lassen sich nach Erfordernis auch etwas weniger reine, billigere Qualitäten erhalten. Ist man allerdings gezwungen, eine der Verunreinigungen, wie Schwermetall, Eisen, Phosphorsäure u. a., für einen bestimmten Anwendungszweck vollkommen auszuschalten, so kommt man meist um die vollständige Reinigung nicht herum. Der Monazitsand ist bekanntlich ein Phosphat der Ceriterden mit einem Thorium-

oxydgehalt von 4—10% und einem Gehalt an Oxyd der seltenen Erden von 45—60%. Durch den Aufschluß mittels Schwefelsäure und die rohe Abtrennung der seltenen Erden läßt sich verhältnismäßig einfach zu einem Rohthorium in Form von Phosphat gelangen, das etwa 90% ThO₂ auf Gesamt-oxyd enthält. Von diesem Reinheitsgrad ausgehend, wäre es vielleicht möglich, Anwendungsgebiete für technische Thorpräparate aufzufinden, wenn die Verwendung reiner Thorsalze unnötig oder ihres Preises wegen unmöglich wäre.

Nachstehend ein kurzer Überblick über die Eigenschaften des Thoriums und seiner Verbindungen²⁾.

Das Element Thorium mit der Ordnungszahl 90 besitzt ein Atomgewicht von 232,12. Es steht mit Titan, Zirkonium und Hafnium in der vierten Gruppe des Periodischen Systems und tritt stets vierwertig auf. Es gehört mit den noch etwas schwereren Elementen Protaktinium und Uran zu den höchsten Gliedern des Periodischen Systems. — Dementsprechend ist es ein instabiles Element und zerfällt unter Aussendung radioaktiver Strahlung und Bildung verschiedener wesentlich kurzlebigerer Zerfallsprodukte, von denen das Mesothorium sowie das Radiothor und Thor X technisch gewonnen und verwertet werden. Das Metall Thorium, das durch Reduktion von Thor-oxyd mit Natrium oder Calcium erhalten wird, hat eine Dichte von 11,7, einen Schmelzpunkt von 1827°. Es ist sehr duktil und läßt sich nicht nur in Form von Pulver, sondern neuerdings auch in Form von Draht, Blech u. dgl. herstellen. Bei erhöhter Temperatur ist es außerordentlich reaktionsfähig gegen Metalloide, entzündet sich beim Erhitzen an der Luft bereits unter Rotglut, während es bei gewöhnlicher Temperatur gegen Luft und Wasser beständig bleibt.

Die Verbindungen des Thoriums sind farblos. In ihnen fungiert das Thorium ausschließlich als Base zum Unterschied gegen seine Gruppenverwandte, die ein stark amphoterer Verhalten zeigen. Thorium zeigt eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von Komplexsalzen, die wie z. B. die Alkalidoppelcarbonate, Ammondoppelcarbonate und Doppeloxalate leicht wasserlöslich sind. Die Bildung von Doppelnitraten hat das Thorium mit den positiveren dreiwertigen seltenen Erden — den Ceriterden — gemeinsam, denen sich Thorium auch in vielen Reaktionen, insbesondere im Hinblick auf die Schwerlöslichkeit seines Oxalats, Phosphats, Fluorids und das Verhalten des Sulfats anschließt. — Hervorzuheben wäre auch die Neigung des Thoroxys, kolloidale Lösungen zu geben³⁾.

Die bisherige Verwendung von Thoriumverbindungen lag weitaus überwiegend in der Herstellung der Gasglühlichtkörper. Die chemische Zusammensetzung der Auermasse ist 99% Thoroxyd und 1% Ceroxyd. Das physikalische Wesen des Auerglühkörpers beruht auf der Tatsache, daß er einen sogenannten Selektivstrahler darstellt, also einen Körper, der nur in einigen wenigen Bezirken strahlungsfähig ist, in

¹⁾ Der Glühstrumpf als solcher ist 1885, einige Jahre vor der Auffindung des Thor-Cer-Strumpfes, erfunden worden. Vgl. dazu den ausführlichen Bericht über die 50-Jahr-Feier des ersten deutschen Auer-Patente in „Der Deutsche Chemiker“ Nr. 7 vom 12. Oktober 1935, Beilage zu dieser Ztschr. 48, Nr. 41 [1935].

²⁾ Die Redaktion von Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie erklärt sich bereit, ernsthaften Interessenten spezielle Fragen aus der Literatur des Thoriums zu beantworten.

³⁾ Ältere Zusammenstellungen über Eigenschaften und Verbindungen des Thoriums finden sich in: Gmelin-Kraut, Handb. d. Anorg. Chemie, 7. Aufl., Bd. VI/1; Abegg, Handb. d. Anorg. Chemie, Bd. III, 2. Abb.; Koppel: Die Chemie des Thoriums, 1901, Verlag F. Enke, Stuttgart; Meyer-Hauser: Analyse d. seltenen Erden und der Erdsäuren, Bd. XIV/XV von „Die chemische Analyse“, herausg. v. Margosches, Verlag F. Enke, Stuttgart.

anderen aber (auch bei hohen Temperaturen) nur eine ganz geringe Strahlungsfähigkeit besitzt⁴⁾. Im Gegensatz zu einem schwarzen Körper weist die Emissionskurve des Auerstrumpfes starke Lücken auf. Worauf es nun ankommt, ist, daß diese Lücken nicht im sichtbaren, sondern im ultraroten Spektralbereich liegen. Bringt man also einen Auerstrumpf in die Flamme eines Bunsenbrenners hinein, so verausgabt er die ihm zugeführte Energie nicht in Form nutzloser ultraroter Strahlung und gelangt daher auf eine höhere Temperatur, als sie ein schwarzer oder annähernd schwarzer Körper in der gleichen Flamme erreichen könnte. Ist aber erst der Strumpf auf die hohe Temperatur gelangt, so strahlt er ebensoviel sichtbares Licht aus, wie ein schwarzer Körper bei der gleichen Temperatur ausstrahlen würde. Denn im sichtbaren Teil des Spektrums ist die Emissionsfähigkeit des Strumpfes fast dieselbe wie beim schwarzen Körper. Dem Cer kommt hierbei eine besondere Bedeutung zu. Das reine Thoriumoxyd hat sowohl im ultraroten als auch im sichtbaren Gebiet nur eine geringe Emission. Durch den Zusatz von Cer wird die Emissionsfähigkeit im Sichtbaren erhöht, ohne daß dadurch die schädliche Ultrarotemission im gleichen Verhältnis eine Erhöhung erfährt.

Wichtig ist es noch, darauf hinzuweisen, daß das lichttechnisch so günstige Verhalten des Auerstrumpfes keineswegs allein auf den Strahlungseigenschaften des Thoroxys oder des Thor-Cerocydgemisches beruht, sondern daß der netzartige, halb durchsichtige Aufbau des Strumpfes mit von Bedeutung ist. Thoroxyd oder Thor-Cer-Oxyd in kompakter Masse, etwa in Form eines gesinterten Stabes, hat nicht mehr die günstigen Eigenschaften des Auerstrumpfes. Dies liegt, physikalisch gesehen, daran, daß die Emission eines Körpers nicht allein von der Beschaffenheit der ihn aufbauenden Substanz, sondern auch von der Form des Körpers abhängt. Kompaktes Thor oder Ceroyd in dickerer Schicht besitzt nicht mehr die hohe Selektivität der Strahlungsfähigkeit des Auerstrumpfes. Dies ist auch der Grund, warum alle Versuche, elektrisch beheizte Stäbchen aus derartigen Oxyden (etwa Oxydröhrchen mit Metallseele) als Lichtquelle einzuführen, mißlingen⁵⁾. Zu den Strahlungseigenschaften der Selektivstrahler vgl. auch die neu erschienene Arbeit von Möglich, Riehl u. Rompe⁶⁾.

Die Verwendung der Auermasse in Form von Pastillen in Acetylen-Sauerstoff-Brennern ergab zwar hohe Lichtstärken, doch sind solche Brenner nur vorübergehend benutzt worden, da doch die Lichterzeugung durch den elektrischen Kohlenbogen sich weitaus einfacher gestaltet und höhere Leuchtdichten erreichen läßt.

Die hohe Feuerfestigkeit des Thoroxys ließ die Eignung zur Herstellung von Tiegeln und sonstigen hochfeuerfesten Geräten erhoffen. Solche Geräte haben sich bisher noch als etwas empfindlich gezeigt, was durch den hohen Ausdehnungskoeffizienten bedingt ist; doch ist dem Thoriumoxyd als feuerfeste Masse nach wie vor Beachtung zu schenken, denn es stellt mit einem Schmelzpunkt von über 3000° das schwerstschmelzbare Oxyd dar.

Einen gewissen Umfang hat die Verwendung von Thoroxyd als Röntgenkontrastmittel erreicht. Infolge seiner weit stärkeren Absorption für Röntgenstrahlen hat es gegenüber dem in der Medizin meist verwendeten Bariumsulfat den großen Vorteil, daß man mit viel geringeren Mengen auskommt, womit die Beschwerden für die Patienten wesentlich geringer werden. Dem steht allerdings der wesentlich höhere Preis gegenüber.

Das Metall Thorium hat man erst in der letzten Zeit in größerem Maßstabe und auch jetzt erst wirklich rein dargestellt. Das Thoriummetall wird heute mit einem Reinheitsgrad von über 99% hergestellt. Wie erwähnt, ist es auch gelungen, das Metall in duktile Form zu bringen, so daß Drähte, Bleche, Stäbe u. dgl. aus ihm hergestellt werden können⁷⁾.

Die beiden bisher aufgefundenen Hauptanwendungsgebiete des Thoriums sind einerseits die Verwendung als Getter in der Hochvakuumtechnik und zweitens der Zusatz zu bestimmten Legierungen, insbesondere Heizdrahtlegierungen. Die Getterwirkung des Thoriums ist der des Zirkons verwandt⁸⁾. Doch bietet das Thorium noch gewisse besondere Vorteile. Die Getterwirkung des Thoriums beruht nicht allein auf der starken Affinität zu Sauerstoff und Stickstoff, sondern auch auf der Fähigkeit, Wasserstoff und auch die meisten sonstigen Gase aufzunehmen.

Im Zusammenhang mit der Hochvakuumtechnik sei noch das Thorium als Zusatz zu Wolframglühlampendrähten sowie als Bestandteil der thorierten, elektronenemittierenden Glühlampe erwähnt.

Wie bereits gesagt, hat sich Thorium ferner als Zusatz (in der Größenordnung von einigen Prozent) zu Legierungen bewährt, die für Heizdrähte der elektrischen Öfen Verwendung finden. Die Wirkung des Thoriums beruht hier auf einer starken Herabsetzung der Verzungung derartiger Drähte. Die Anwendungen des Thoriummetalles auf den anderen Gebieten der Legierungstechnik befinden sich noch im Entwicklungsstadium. Es dürfte wohl nur wenig Sinn haben, die desoxydierende Wirkung des Thoriums als Leitmotiv bei der Suche nach Anwendung dieses Metalles in der Metallurgie zu wählen, denn eine fast ebenso günstige desoxydierende Wirkung kann auch mit Cer oder anderen Metallen erreicht werden, die wesentlich billiger als das Thorium sind. Es dürfte richtiger sein, nach ganz spezifischen Wirkungen des Thoriums als Legierungsbestandteil zu suchen, bei denen das Thorium nicht allein durch seine desoxydierende Wirkung, sondern durch irgendwelche sonstigen günstigen Einflüsse zur Geltung kommt. Aus diesen Gründen ist eine spezifische und wirtschaftlich sinnvolle Anwendung des Thoriums besonders bei den Systemen zu suchen, bei denen das metallische Thorium selbst eine gewisse Löslichkeit in den anderen Komponenten der Legierung aufweist⁹⁾. Hinsichtlich des Einflusses von Thorium als Legierungsbestandteil bei Schwermetallen, Aluminium und Aluminiumlegierungen sei insbesondere auf die Arbeiten von W. Gürtler hingewiesen¹⁰⁾.

Die bereits erwähnte Anwendung des Thoroxys als Bestandteil des Katalysators für das Fischer-Tropsch-Verfahren bedingte vorübergehend einen sehr erheblichen Verbrauch an Thoriumverbindungen. Es ist anzunehmen, daß auch für andere synthetische, katalytisch beeinflussbare Reaktionen organischer Körper Thorium — entweder allein oder als Bestandteil eines Mischkatalysators — in ähnlicher Weise wirksam sein könnte¹¹⁾.

Vielleicht bringt die Anwendung der hochoberflächenreichen Thoriumhydroxyde in dieser Richtung Vorteile, da diese einen außerordentlich innigen Kontakt der reagierenden Stoffe mit Thorhydratteilchen vermitteln würden¹²⁾.

Physiologische Wirkungen der Thoriumverbindungen sind wenig charakteristisch. — Es besteht eine proteinfällende Wirkung, wodurch geringe antiseptische Eigenschaften der Thorsalze bedingt werden.

Die Auerforschungsstiftung ist bestrebt, durch Stellung der Preisaufgabe neue Anwendungsgebiete für Thorium oder seine Verbindungen zu ermitteln. Die Auergesellschaft wird für diese Zwecke die nötigen Mengen von Thoriummaterial zur Verfügung stellen.

Eingeg. 1. August 1940. [A. 85.]

⁴⁾ Vgl. N. Riehl, Das Licht, 8, 268 [1938] u. Gas- u. Wasserfach, 81, 770 [1938].

⁵⁾ Näheres hierzu vgl. N. Riehl, l. c.

⁶⁾ Z. techn. Physik 21, 128 [1940].

⁷⁾ Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des pulverförmigen Thoriummetalles vgl. A. E. van Arkel: Reine Metalle, Berlin 1939, S. 212–220 u. S. 550–551. Dort befindet sich auch eine Literaturübersicht über das metallische Thorium.

⁸⁾ Zu der Getterwirkung des Zirkons vgl. Fast, Philips' techn. Rdsch. 3, 359 [1938]. Zum Verhalten des Thoriums gegenüber Wasserstoff und Stickstoff vgl. auch M. Hansen: Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin 1936, S. 777 u. 916.

⁹⁾ Vgl. M. Hansen, ebenda, S. 156, 279, 383, 460, 649, 874, 958, 1072, 1077, 1086.

¹⁰⁾ Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 19, 435 [1940].

¹¹⁾ Eine Zusammenstellung derartiger Angaben in Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie Bd. VI, 1, S. 819.

¹²⁾ Vgl. Küding u. Riehl, diese Ztschr. 47, 268 [1934].