

476. L. F. Nilson: Untersuchungen über Thorit und über das Aequivalent des Thoriums.

[Der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm den 13. September 1882 mitgetheilt].

(Eingegangen am 12. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Ueber Thorit von Arendal.

Unter verschiedenen seltenen Mineralien von Arendal in Norwegen beobachtete Freiherr Nordenskjöld²⁾ 1876 ein Silikat von ungefähr derselben Zusammensetzung wie Thorit von Brewig, welches in grossen, rothbraunen, fettglänzenden, quadratischen Prismen krystallisirt vorkam; eine Krystallform, die mit der des Zirkons übereinstimmte. In Bezug auf das Verhältniss der Bestandtheile giebt seine Analyse an, dass ein grösserer Gehalt von Uran, Eisen und Blei darin vorkommt als in dem bisher bekannten Thorit, und überdies wurden geringe Mengen Phosphorsäure und Ceritoxyl darin angetroffen, Verbindungen, welche im Brewigmineral entweder, nach vorhandenen Analysen, nicht vorgefunden oder auch darin möglicherweise übersehen sind.

Der Unterschied in der Zusammensetzung der beiden Mineralien war folglich so unbedeutend, dass das neue Silikat nicht als eine besondere Mineralspecies angesehen werden konnte. Die Verschiedenheit hängt augenscheinlich nur von einer Einmischung accessorischer Bestandtheile, wie von Apatit, Ferrihydrat und irgend einem Bleimineral ab. Ein neuer und willkommener Fundort war indessen angetroffen für den seltenen Thorit in einer Abänderung, die sich hauptsächlich durch ihren bedeutenden Urangehalt in der Form von Oxydul kennzeichnete.

Nachher hat man dasselbe Mineral auch bei Hitterö in Norwegen gefunden, nach einer Analyse von G. Lindström³⁾, der beobachtete, dass auch Yttererden darin vorkommen. Auch der sogenannte Uranothorit, der nach Collier⁴⁾ aus der Eisenerzregion von Champlain in New-York stammt, dürfte ohne Zweifel mit dem Arendalsmineral identisch sein. Ein Blick auf die Analysen der erwähnten Verfasser dürfte genügen, um dies darzuthun; der Uebersicht wegen ist auch die Analyse des Brewigminerals von Berzelius⁵⁾ beigelegt:

1) Öfvers. af k. Swenska Wet. Akad. Förhandl. 1882, No. 7.

2) Geolog. Fören i. Stockholm Förhandl. III, No. 7.

3) Daselbst V, 500; Zeitschr. f. Krystallogr. u. Mineral. VI, 513.

4) Zeitschr. f. Krystallogr. u. Mineral. V, 515.

5) K. Swenska Wet. Akad. Handl. 1829, 1.

	I. Arendal	II. Hitterö	III. Champlain	IV. Brewig
Kieselsäure . . .	17.04	17.47	19.38	19.31
Phosphorsäure . .	0.86	0.93	—	—
Thorerde	50.06	48.66	52.07	58.91
Uranoxydul . . .	9.78	9.00	—	—
Uranoxyd	--	—	9.96	1.64
Manganoxyd . . .	Spuren	0.43	—	2.43
Zinnoxid	—	—	—	0.01
Bleioxyd	1.67	1.26	0.40	0.82
Eisenoxyd	7.60	6.59	4.01	3.46
Thonerde	—	0.12	0.33	0.06
Ceritoxide	1.39	1.54	—	—
Yttererden	—	1.58	—	—
Kalk	1.99	1.39	2.34	2.62
Magnesia	0.28	0.05	0.04	0.36
Natron	—	0.12	0.11	0.11
Kali	—	0.18	—	0.15
Wasser	9.46	10.88	11.31	9.66
	100.13	100.20	99.95	99.54

Dieser uranreiche Thorit scheint mir in chemischer Hinsicht von nicht unbedeutendem Interesse zu sein, insofern die beiden erst angeführten Analysen zeigen, dass der Urangehalt darin als Oxydul vorhanden ist, was ich auch meistentheils bestätigen kann. Es ist nämlich durch Zimmermann's¹⁾ vor Kurzem ausgeführte Untersuchung des metallischen Urans ausser jedem Zweifel, dass das fragliche Oxyd der Formel UO_2 entspricht, und da es aus chemischen Gründen sehr wahrscheinlich ist, dass auch die Thorerde eine entsprechende Zusammensetzung hat, so würde man daraus den Schluss ziehen können, dass Uranoxydul und Thorerde im Minerale einander in wechselnden Verhältnissen vertreten können; eine Annahme, welche durch die Thatsache bewährt wird, dass die Molekularvolumen der beiden Oxyde fast durch eine und dieselbe Zahl repräsentirt sind. Nach Peligot²⁾ ist nämlich das specifische Gewicht des Uranoxyduls = 10.15; dasselbe der Thorerde

¹⁾ Diese Berichte XV, 847.

²⁾ Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. II, 2, 375.

nach meinen unten angeführten Messungen = 10.22¹⁾). Daraus berechnen sich folgende Molekularvolumina:

UO ₂	26.79
ThO ₂	25.87.

In vollster Uebereinstimmung mit der Ansicht, welche Freiherr Nordenskjöld aus mineralogischen Gründen ausgesprochen hat, würde der Arendalsthorit, dem Gesagten nach, auch in chemischer Hinsicht nur eine uranreichere Abänderung des seit 1829 bekannten Thorits sein. Es wird zwar angegeben, dass das Brewigsmineral ebensowohl wie der Uranothorit von Champlain (siehe die Analyse oben) Uran als Trioxyd UO₃ enthalten sollte; da aber, wie Berzelius²⁾ gefunden hat, der Thorit von Brewig mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt, was auf dem Gehalt von 2.43 pCt. Manganoxyd beruht, so ist daraus einleuchtend, dass die Lösung des Minerals in dieser Säure nur Urantrioxyd enthalten kann, sobald die Menge desselben nicht grösser als 1.64 pCt. ist, auch wenn Uran ursprünglich im Minerale als Bioxyd vorkommt. Was endlich die Angabe von Collier anbetrifft, dass Thorit von Champlain Urantrioxyd enthält, so dürfte dieselbe vielleicht eine Bestätigung erfordern, da das Mineral seiner Zusammensetzung und übrigen Eigenschaften nach vollkommen mit den norwegischen Mineralien übereinzustimmen scheint.

Uebrigens verdient vielleicht hervorgehoben zu werden, dass im Thorit nicht weniger als sechs metallische Grundstoffe angetroffen sind, welche Oxyde nach der Formel RO₂ bilden können, nämlich Thorium, Uran, Cer, Mangan, Zinn und Blei.

Durch die grosse Liberalität von »Lars Hiertas Minne« (Stiftung zum Andenken von Lars Hierta) bin ich in den Stand gesetzt 2 kg dieses ebenso seltenen als kostbaren Thorits von Arendal zu bearbeiten und die Untersuchungen auszuführen, deren Resultat ich in diesem und folgendem Aufsätze mittheilen werde.

2. Darstellung von reinem Thoriumsulfat.

Das Mineralpulver wurde mit Salzsäure gelatinirt, die Kieselsäure nach Eintrocknen bei geeigneter Temperatur durch Dekantiren mit Wasser entfernt, die Lösung der Chloride concentrirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat von Schwefelblei mit Ammoniak gefällt, das olivenfarbige Hydrat dekantirt, bis man im Waschwasser Kalk nicht mehr entdecken konnte, und dann in Salzsäure gelöst; die aus der Chloridlösung mit Oxalsäure niedergeschlagenen Oxalate wurden

¹⁾ Siehe unten Abschnitt 6.

²⁾ K. Svenska Vet. Akad. Handb. 1829, 4.

mit kochendem Wasser vollkommen rein gewaschen und gaben nach Glühen etwa 950 g einer bräunlich hellgelben Erde. Im Filtrate von den Oxalaten war der Urangehalt des Minerals als Chlorür vorhanden; dasselbe wurde auf Uranoxyd verarbeitet. Die nach dem erwähnten Verfahren gewonnene Erde wurde durch eine geeignete Menge concentrirter Schwefelsäure und etwas Wasser, womit man die Erde vor dem Zusatze der Säure durchfeuchtete, in einer Platinschale unter beträchtlicher Wärmeentwicklung leicht und vollständig in Sulfat übergeführt. Wendet man dabei kein Wasser an, so geht nur ein geringer Theil der Erde in Sulfat über. Nachdem Wasser und überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen ausgetrieben waren, blieb das neutrale, schwach gelbliche, wasserfreie Sulfat der rohen Thoriterde zurück.

Ausser Thoriumsulfat enthielt dieses Salz natürlich auch Sulfate von Ceritoxiden, von Yttererden, falls solche im Minerale vorhanden waren, und endlich von geringen Mengen solcher Metalloxyde, deren Oxalate zwar löslich in Salzsäure sind, aber dennoch die darin unlöslichen Oxalate bei deren Ausfällung mit freier Oxalsäure verunreinigen, nämlich die Oxyde des Eisens, Mangans und Urans. Indem ich auf die verschiedene Löslichkeit der vorhandenen Sulfate in Wasser von verschiedener Temperatur Acht gab, gelang es mir folgende sehr einfache und bequeme Methode aufzufinden und zu benutzen, um die Hauptmasse des gewonnenen Sulfats oder das Thoriumsalz vollständig von sämtlichen es verunreinigenden Stoffen zu befreien und mithin dasselbe in reinem Zustande zu erhalten.

Um eine Lösung des wasserfreien Thoriumsulfats zu erhalten, ist es, wie bekannt, durchaus nothwendig Eiswasser anzuwenden und beim Einführen des Salzes in Wasser jede Temperaturerhöhung sorgfältig zu vermeiden, denn sonst bildet sich ein wasserhaltiges Sulfat, welches Berzelius¹⁾ so schwer löslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur fand, dass Krystalle davon geraume Zeit darunter liegen können, ohne dass die scharfen Kanten der Winkel sichtbar abgerundet werden. Beim Erwärmen der eiskalten, gesättigten Lösung bis auf etwa + 20° bildet sich mithin wasserhaltiges Sulfat und der Theil davon, welcher das Wasser nunmehr nicht zu lösen vermag, scheidet sich unbedingt in fester Form ab. Sind nun, wie im vorliegenden Falle, fremde Sulfate zugleich anwesend, die ein solches verschiedenes Verhalten gegen Wasser von 0° und 20° wie Thoriumsulfat nicht zeigen, so müssen sie in der Mutterlauge gelöst bleiben, aus welcher das Thoriumsalz in wasserhaltigem Zustande sich abgeschieden hat. Dies erhellt augenscheinlich aus folgendem Beispiele: 1 Theil wasserfreies Cero-

¹⁾ K. Svenska Wet. Akad. Handl. 1829, 22.

sulfat erfordert¹⁾ 6.2 Theile Wasser von 0°, aber nur 5.7 Theile von 20° zu seiner Lösung und ist also etwas löslicher bei dieser als bei jener Temperatur, während das wasserhaltige Salz, $Ce_2SO_4 + 8H_2O$, welches hier auch berücksichtigt werden muss, sich in 6.7 Theile Wasser von 20° löst. Wasserfreies Thoriumsulfat²⁾ wird von etwa 20.6 Theile Wasser von 0° aufgenommen, das wasserhaltige³⁾ $Th_2SO_4 + 9H_2O$ erfordert dagegen nicht weniger als 88 Theile Wasser derselben Temperatur und, dem Gesagten nach, gewiss bedeutend viel mehr von 20° zu seiner Lösung. Daraus geht deutlich hervor, dass die Sulfate der Ceritoxide und die noch löslicheren Sulfate der Yttererden, falls sie in geringer Menge mit einer überwiegenden Quantität Thoriumsulfat gelöst vorkommen, in der Mutterlauge gelöst bleiben müssen, aus welcher sich das letzte Salz beim Erwärmen der eiskalten Lösung auf 20° im hydratischen Zustande ausgeschieden hat; dies muss ebenso der Fall werden mit den übrigen nur spurenweise in der Lösung vorkommenden fremden Salzen von Uranyl, Eisenoxyd und Manganoxydul, und wenn man einige Male dasselbe Verfahren wiederholt, muss schliesslich ein ganz reines Thoriumsulfat sich niederschlagen, alles Voraussetzungen, die sich durch die unten anzuführenden Versuche vollkommen berechtigt erwiesen haben.

Das wasserfreie Sulfat der rohen Thoriterde löste sich leicht in 5 Theilen Eiswasser. Reines Thoriumsulfat soll, der soeben erwähnten Angabe nach, zu seiner Lösung mehr als viermal diese Quantität erfordern. Die von mir beobachtete grössere Löslichkeit des unreinen ebensowohl wie des reinen Thoriumsalzes (siehe unten) kann darauf beruhen, dass die eingemengten Sulfate, wie oft der Fall zu sein pflegt, dieselbe bedeutend erhöhen, theils lässt sie sich möglicherweise erklären aus der bekannten Neigung des Thoriumsulfats übersättigte Lösungen zu geben.

Wenn nun eine beim Gefrierpunkte gesättigte Lösung des unreinen Sulfats, welche der fremden Einmischungen zufolge einen Stich ins Gelbe zeigte, in ein Bad mit lauwarmem Wasser gestellt wurde und sich darin auf 20° erwärmt hatte, so entstand bald ein reichlicher, schwerer, schneeweisser, krystallinischer Niederschlag von wasserhaltigem Thoriumsulfat, der etwa zwei Drittel des gelösten Salzes enthielt. Nachdem derselbe sich vollständig ausgeschieden und abgesetzt hatte, goss man die Mutterlauge ab und wusch das Sulfat erst durch Dekantiren und zuletzt auf einem Saugfilter mit Wasser in der Kälte vollkommen aus. Die in Platinschalen eingedampfte Mutterlauge gab wieder wasserfreies Sulfat, welches derselben Behandlung unterworfen

¹⁾ Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. II, 1, 514.

²⁾ Dasselbst II, 1, 686.

³⁾ Dasselbst II, 1, 688.

wurde u. s. w., bis man eine Lösung erhielt, welche unter den erwähnten Umständen kein Thoriumsulfat mehr abschied. Betreffs der Untersuchung ihrer näheren Bestandtheile verweise ich auf den nächsten Abschnitt (3) unten.

Das wasserhaltige Thoriumsulfat, welches dem beschriebenen Verfahren nach niedergeschlagen und von Mutterlauge vollständig befreit war, wurde wieder in wasserfreies Salz übergeführt, dessen gesättigte, eiskalte Lösung dann auf 20° erwärmt wurde u. s. w. Die Menge des Eiswassers, worin das wasserfreie Salz gelöst wurde, erhöhte man bei jeder Ruhe, so dass schliesslich zu 1 Theil Salz 10 Theile Wasser benutzt wurden. Obwohl diese Wassermenge nur die Hälfte von dem beträgt, was das Salz, der oben angeführten Angabe nach, zur Lösung erfordern sollte, löste es sich dennoch beinahe vollständig; nur eine sehr geringe Quantität, höchstens 1 pCt., blieb stets ungelöst zurück und wurde durch Filtriren abgeschieden. Dieser Rückstand besteht ohne Zweifel aus wasserhaltigem Thoriumsulfat, welches bei zu raschem Einführen des wasserfreien Sulfates in das kalte Wasser unter Temperaturerhöhung direkt gebildet und also niemals in Lösung gegangen war. Mehrere Versuche haben nämlich erwiesen, dass das ungelöste Salz eine Erde von eben demselben Molekulargewicht stets enthielt wie diejenige der ganzen Sulfatmenge, wovon dasselbe den ungelösten Rest bildete.

Nach wiederholtem Ausfällen von wasserhaltigem Sulfat aus der eiskalten Lösung des wasserfreien Salzes bei deren Erwärmung auf 20°, schied sich endlich ein Thoriumsulfat ab, das allen Zeichen nach rein war. Da es hier gilt, dieses Salz von Sulfaten anderer Grundstoffe von niedrigerem Aequivalent als Thorium zu befreien, so ist natürlich der Zweck erreicht, sobald das in der Mutterlauge bleibende Sulfat eine Erde von genau demselben Molekulargewicht enthält wie diejenige, welche sich aus derselben als wasserhaltiges Salz niederschlägt. Dass man nach vier Ausfällungen des wasserhaltigen Sulfates gewiss diese Grenze erreicht hat, geht aus unten anzuführenden Versuchen zur Aequivalentbestimmung des Thoriums einleuchtend hervor; es kann jedoch möglich sein, dass zwei bis drei Mal wiederholtes Ausfällen des Sulfates dazu genügen.

3. Uebrige Erden des Arendalstheorit.

Bei der Darstellung von reinem Thoriumsulfat nach dem oben angegebenen Verfahren wurde schliesslich eine gelbe Mutterlauge erhalten, aus welcher man nach Abdampfen ein gelbes, wasserfreies Sulfat gewann, dessen bei 0° gesättigte wässrige Lösung (1 Theil Salz auf 4 Theile Wasser) kein Sulfat mehr bei 20° sogleich fallen liess, wohl aber, sich selbst einige Zeit überlassen, etwas Thoriumsulfat in

ziemlich grossen Krystallen allmählich abschied. Diese Lösung erzeugt im Spektrum Absorptionslinien, die die Anwesenheit von Gadolin- und Ceritmetallen ebenso wie von Uran anzeigten. Um die geringe Uranquantität zu entfernen, wurde die Lösung mit Oxalsäure niedergeschlagen; das Oxalat gewaschen, getrocknet und gegläht, gab etwa 80 g Oxyd von demselben Aussehen wie die ursprüngliche Erde; die bräunlich hellgelbe Farbe rührt natürlich von den Gadolin- und Ceriterden her, beruht aber auch auf einem Gehalt von Mangan. Dieses Metall folgt nämlich, wie ich stets gefunden habe, den festeren Erden hartnäckig, sobald man dieselben mit Oxalsäure aus einer Lösung niederschlägt, die etwas Mangan enthält. Diese Erde, deren Menge mithin nur 9—10 pCt. von der ursprünglich in Arbeit genommenen Quantität betrug, wurde in Sulfat überführt, das eine lebhaft gelbe Farbe annahm, sobald Wasser und Schwefelsäureüberschuss entfernt waren. Seine ebenfalls gelbe wässrige Lösung wurde mit Kaliumsulfat, welches in einem Platinnetz darin aufgehängt war, allmählich gesättigt. Nach Verlauf von ein paar Tagen erzeugt die nunmehr kaum gefärbte Lösung im Spektrum nicht weiter die Absorptionslinien des Didyms, während ein reichlicher, gelber, unter den vorhandenen Umständen unlöslicher Absatz von Doppelsulfaten den Boden und die Wände des Gefässes bedeckte, der nach einiger Zeit aus der Flüssigkeit abgeschieden und mit gesättigter Kaliumsulfatlösung gewaschen wurde. Das Filtrat davon, das nun die Yttererden enthielt, lieferte nach wiederholter Fällung mit Ammoniak ein alkalifreies Hydrat, woraus man das Oxalat bereitete und durch Glühen desselben etwa 14 g Erden gewann. Unter der Annahme, dass die Yttererden bei Behandlung der Sulfatlösung mit Kaliumsulfat vollständig gelöst bleiben, was meiner Erfahrung nach dennoch bei weitem nicht der Fall ist, würde der Thorit von Arendal etwa 0.7 pCt. dieser Erden enthalten. Betreffend die näheren Bestandtheile darin, kann ich blos erwähnen, dass die Erde ihrer Eigenschaften nach vollständig mit dem Erdgemisch übereinstimmt, das man aus Gadolin- unmittelbar erhält. Ihre Farbe war nämlich ockergelb und mit Salpetersäure, wovon die Erde leicht aufgenommen wird, erhielt man eine hyacinthrothe Lösung, die im Spektrum sämtliche Absorptionslinien erzeugte, welche für die alte Erbinerde ($RO = 129.1$) charakteristisch waren. Man kann also annehmen, dass alle die Erden, worin man auf Grund der Variation der Absorptionsbänder die Erbinerde von diesem Molekulargewichte nunmehr zerlegt hat, auch unter den Yttererden vorkommen, die zu so geringer Menge in Thorit von Arendal vorkommen; mehr als wahrscheinlich dürfte wohl auch Yttererde und Ytterbinerde als Bestandtheile dieser angenommen werden können. Die geringe Menge von nur 14 g Erden erlaubte mir dennoch nicht dies experimentell zu entscheiden.

Die mit Kaliumsulfat gefällten gelben Doppelsulfate wurden in kochendem, mit Salzsäure versetzten Wasser gelöst und gaben nach wiederholter Fällung mit Ammoniak alkalifreies Hydrat; die Nitrate davon wurden abgetrieben, bis reichliche, gelbe Dämpfe sich entwickelten; nach Kochen des Rückstandes mit Wasser erhielt man theils eine Lösung, worin Didym sich concentrirte, theils unlösliche, basische Nitrate. Die basischen Nitrate, deren Lösung in Salpetersäure keine Absorptionslinien weiter erzeugten, gaben ein gelbes, wasserfreies Sulfat; die ebenfalls gelbe wässrige Lösung desselben entfärbte sich mit schwefliger Säure, lieferte aber nach Abdampfen von Wasser und Schwefelsäureüberschuss immerfort ein gelbes, wasserfreies Sulfat, wie oft man auch diese Operation wiederholte. Dieses Verhalten deutete die Anwesenheit des Cers an; es war auch darin vorhanden, was sich gleichfalls aus der rothgelben Farbe erwies, welche die Lösung der basischen Nitrate in Salpetersäure annahm; aber der Umstand, dass das wasserfreie Sulfat, obwohl mit schwefliger Säure entfärbt, stets seine gelbe Farbe wieder annahm, sobald die freie Schwefelsäure bei möglichst niedriger Temperatur entfernt wurde, blieb unerklärlich, bis ich auf den Gedanken fiel, zu untersuchen, wie ein Gemisch von reinem Cero- und Thoriumsulfat unter eben denselben Umständen sich verhielt. Ich fand dann, dass ein solches Gemisch sich gelb färbte und dass die gelbe Farbe durch schweflige Säure verschwand, aber in dem wasserfreien Sulfate wieder zum Vorschein kam, Umstände, die mir sehr auffallend und bemerkenswerth scheinen. Die Gelbfärbung des Gemisches kann nur von der Bildung von Cerisulfat herrühren; möglicherweise dürfte man das Räthsel durch die Annahme erklären können, dass Cerbioxyd und Thorerde isomorph sind. Man dürfte dann vielleicht annehmen, dass das Thoriumsulfat das Cerosulfat veranlasst, aus dem vorhandenen Schwefelsäureüberschuss Sauerstoff aufzunehmen, um somit ein Doppelsalz: Cerithoriumsulfat bilden zu können. Die Molekularvolumen des Cerbioxyds¹⁾ und der Thorerde²⁾, welche fast identisch sind, nämlich $CeO_2 = 25.45$ und $ThO_2 = 25.87$ weisen diese Erklärung der eigenthümlichen Erscheinung keineswegs zurück. Soviel ich weiss, ist das Verhalten des Cerosulfats, beim Erhitzen mit Thoriumsulfat und Schwefelsäure Cerisalz zu geben, bisher nicht beobachtet worden.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass Thorit von Arendal Cer und Didym enthält, aber nur in unbedeutender Menge, denn die Hauptmasse der Erde, die als Kaliumdoppelsulfat niedergeschlagen wurde, bestand aus Thorerde. Aus der gesättigten, entfärbten Sulfatlösung krystallisirte auch ein ziemlich reines Thoriumsulfat aus, während die

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1461.

²⁾ Siehe unten Abschnitt 6.

Sulfate der Ceritmetalle als leichter löslich in der Mutterlauge blieben. Ob andere als die erwähnten Ceritmetalle im Minerale vorkommen, bin ich gegenwärtig ausser Stande zu entscheiden.

4. Bestimmung des Aequivalents von Thorium.

Von unten anzuführenden Versuchen sind 1—6 mit demjenigen Sulfate angestellt, das nach viermal wiederholtem Ausfällen erhalten wurde = A; die Versuche 7—10 dagegen mit dem Sulfate ausgeführt, das beim Ausfällen von A in der Mutterlauge gelöst blieb = B. Um nun A und B für die Aequivalentbestimmungen vollkommen rein zu erhalten, wurden diese Produkte folgender Behandlung unterworfen. Ihre klare wässrige Lösung wurde mit überschüssigem Ammoniak gekocht, das Hydrat gewaschen, in Salzsäure gelöst, wieder gefällt und durch Dekantiren mit Wasser vollkommen ausgewaschen, dann wieder in Salzsäure gelöst und mit einer aus sublimirter Oxalsäure dargestellten Lösung gefällt. Die durch Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Oxalats gewonnene schneeweisse Erde gab nun nach Erhitzen mit ein wenig Wasser und Schwefelsäure, welche man zu dem Zwecke besonders destillirt hatte und die gar keinen Glührückstand ergab, ein durchaus reines Sulfat der Erden von A und B. Nachdem diese Sulfate in etwa 50 Theilen Wasser gelöst und die Lösungen zur freiwilligen Krystallisation sich selbst an der Luft überlassen waren, schied sich das Sulfat aus der Lösung A in grossen, wasserhellen, glänzenden, luftbeständigen Krystallen allmählich ab, welche genau nach der Formel $\text{Th}_2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt waren. Diese Lösung krystallisirte nämlich anfangs bei einer Zimmertemperatur von etwa $+15^\circ$ und setzte auch fort bei etwas erhöhter Temperatur dieselben Krystalle abzuscheiden, während dagegen in der Lösung des Sulfates B, welche bei ungefähr $+25^\circ$ krystallisirte, ein anderes Sulfat $\text{Th}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ Aggregate von unansehnlichen und undurchsichtigen Krystallen bildeten. Der Wassergehalt desselben entsprach indessen nicht durchaus 8 Molekülen, sondern fiel ein wenig höher (0.187—0.247 pCt.) aus, was auf Rechnung der Hygroskopicität des Salzes geschrieben werden muss.

Die so gewonnenen Krystalle der verschiedenen Sulfate A und B wurden aus der Mutterlauge aufgenommen, einige Mal mit destillirtem Wasser abgespült, wovon dieselben keine sichtbare Veränderung erlitten, ferner auf geglättetes Fliesspapier gelegt und dazwischen zuletzt gelinde gepresst und dann in wohl verschlossenen Glasröhrchen aufbewahrt. Zu den Aequivalentbestimmungen pulverisirte man die Salze im Achatmörser, presste das Pulver schnell zwischen geglättetem Filtrirpapier und wog unmittelbar danach das Salz ab. Durch vorsich-

tiges Erhitzen der wasserhaltigen Salze über freiem Feuer, bei einer Temperatur, wobei nur das Krystallwasser entweichen konnte, wurde dasselbe genau bestimmt und als man nachher das rückständige, neutrale, wasserfreie Sulfat höher und zuletzt zu vollster Weissgluth erhitzte, blieb die reine Thorerde zurück, deren Gewicht bestimmt wurde, während der Gewichtsverlust aus dem Schwefelsäureanhydrid bestand. Die Genauigkeit des Versuchsergebnisses hängt wesentlich von dem Grade der Vollständigkeit ab, womit man im Stande ist, die Wägungsfehler zu eliminiren, welche von der Hygroskopicität der gewogenen Substanzen verursacht werden. Da wasserfreies Thoriumsulfat ziemlich schnell Feuchtigkeit aus der Luft absorbiert, so machte schon dieser Umstand mir einen hinreichenden Grund aus, um bei den Aequivalentbestimmungen lieber von dem wasserhaltigen Sulfate $\text{Th}_2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ auszugehen, welche sich mit der grössten Schärfe wägen liess, nachdem dasselbe in fein zertheiltem Zustande zwischen Fliesspapier von jeder hygroskopischen Feuchtigkeit befreit war, ohne dabei eine Spur seines Krystallwassers zu verlieren. Betreffend das Sulfat B, musste ich meine Absicht aufgeben, auch dasselbe im wasserhaltigen Zustande den Bestimmungen zum Grunde zu legen, da dasselbe nicht, wie das wasserreichere Salz, nach Pressen abgewogen werden konnte, ohne dabei, wie schon erwähnt, Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen. Die Versuche 7—10 sind in Folge dessen mit daraus gewonnenem wasserfreiem Sulfat ausgeführt und ergeben, wie man sieht, sehr übereinstimmende Werthe. Aber auch die Thorerde entzieht der Luft Feuchtigkeit und so schnell, dass es auf die Gewichtsbestimmung desselben einen sehr merkbaren Einfluss ausübt. Diese Erfahrungen stimmen mit den von mir und Otto Pettersson bei Bestimmung der Aequivalente von Beryllium¹⁾ und Scandium²⁾ beobachteten Thatsachen durchaus überein und die Fehler machen sich in diesem Falle um so viel mehr geltend, als das Aequivalent des Thoriums grösser ist. Die Fehlerquellen liessen sich indessen, ganz wie in den erwähnten Fällen, gänzlich dadurch umgehen, dass der Platintiegel, worin das wasserfreie Sulfat oder die daraus ausgeglühte Thorerde gewogen wurde, unmittelbar nach dem Erhitzen unter einen Exsiccator mit Phosphorsäureanhydrid gestellt und bald nach dem Erkalten gewogen wurde. Die Constanzwägung nahm nur einen Augenblick in Anspruch. Um das Gewicht des wasserhaltigen und des wasserfreien Sulfates und der Thorerde kennen zu lernen, war es auch durchaus nothwendig, das Gewicht des Tiegels unter verschiedenen Umständen auf's genaueste zu bestimmen; man wog ihn so nach dem Erkalten theils an der Luft, theils an der mit Phosphorsäureanhydrid

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1453.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1441.

getrockneten Luft und endlich wurde sein Gewicht wieder bestimmt, nachdem die Thorerde darin ausgeglüht war. Der Gewichtsunterschied der Tiegel betrug unter diesen verschiedenen Umständen immer einige Zehntel eines Milligramms bei einem Tiegelgewicht von etwa 25 g. Ich wandte zu den Wägungen eine treffliche Bunge'sche Wage an, deren Empfindlichkeit 0.1 mg war; den benutzten, derselben zugehörigen Gewichtssatz calibrirte ich mit Hülfe derselben Wage und fand denselben ganz korrekt.

Bei sorgfältiger Arbeit liess die zur Analyse des Thoriumsulfats angewandte Methode nichts zu wünschen übrig, wie man aus den unten angeführten Zahlen ersieht; eine genauere Uebereinstimmung als die verschiedenen Versuche untereinander zeigen, dürfte kaum erreicht werden können.

Der Berechnung vom Aequivalent des Thoriums habe ich bei dem wasserhaltigen Sulfat das Verhältniss $9\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_3 : \text{ThO}_2$ zu Grunde gelegt, da die Analyse von dem krystallisirten Salze ausging und einerseits Wasser und Schwefelsäureanhydrid als Gewichtsverlust, andererseits Thorerde als Glührückstand ergab. Man kann auch die Berechnung nach dem Verhältniss $9\text{H}_2\text{O} : \text{ThO}_2$ oder auch $2\text{SO}_3 : \text{ThO}_2$ ausführen, und wird dann finden, dass die Werthe des Aequivalents, die sich in den verschiedenen Fällen herleiten, nur höchst unbedeutend von dem differiren, welcher nach der erst erwähnten Berechnungsart gefunden ist, ein Umstand, der mir in hohem Grade die Zuverlässigkeit der Versuche zu bezeugen scheint. Setzt man das Aequivalent des Sauerstoffs = 8 und des Schwefels = 16, so berechnet sich nämlich das Aequivalent des Thoriums aus diesem Verhältniss = 57.98, aus jenem = 58.23, während dasselbe in der Tabelle = 58.11 oder gerade das Medium der beiden vorigen ist:

Versuch	Eingewogenes Sulfat		Gehalt von H ₂ O		Gehalt von SO ₃		von H ₂ O + SO ₃ Gehalt		Gehalt von TO ₂		Thorium		
	g	wasserhaltig	g	pCt.	g	pCt.	g	pCt.	g	pCt.	Äquivalent	Atom = ThIV	
												Sauerstoff = 8	Sauerstoff = 16
											Schwefel = 16	Schwefel = 32	
1. 2. 3. 4. 5. 6. A	2.0549		0.5666	27.573	0.5616	27.330	1.1282	54.903	0.9267	45.097	58.10	232.40	
	2.1323		0.5877	27.562	0.5881	27.346	1.1708	54.908	0.9615	45.092	58.11	232.43	
	3.0017		0.8278	27.578	0.8207	27.341	1.6485	54.919	1.3532	45.081	58.08	232.32	
	2.7137		0.7486	27.586	0.7416	27.328	1.4902	54.914	1.2235	45.086	58.12	232.50	
	2.6280		0.7246	27.572	0.7185	27.340	1.4431	54.912	1.1849	45.088	58.10	232.39	
	1.9479		0.5370	27.568	0.5324	27.332	1.0694	54.901	0.8785	45.099	58.13	232.52	
Mittel	—	—	—	27.573	—	27.336	—	54.909	—	45.091	58.11	232.43	
7. 8. 9. 10. B	wasserrfrei 1.4467		—	—	0.5454	37.700	—	—	0.9013	62.300	58.10	232.39	
	1.6970		—	—	0.6398	37.702	—	—	1.0572	62.298	58.10	232.38	
	2.0896		—	—	0.7879	37.706	—	—	1.3017	62.294	58.08	232.34	
	1.5710		—	—	0.5923	37.702	—	—	0.9787	62.298	58.10	232.38	
Mittel	—	—	—	—	—	37.703	—	—	—	62.297	58.09	232.37	

Aus den Ziffern dieser Tabelle erhellt deutlich: 1) dass die zu den beiden Versuchsserien angewandten Sulfate A und B ein Thoriummetall von genau demselben Aequivalent enthielten; 2) dass das Thoriumsulfat durch die zu seiner Darstellung benutzte Methode folglich in ganz reinem Zustande erhalten wurde; 3) dass das Aequivalent des Thoriums = 58.10 ist, wenn das des Sauerstoffs = 8 und des Schwefels = 16; 4) dass das Atomgewicht des Thoriums = 232.40 ist, wenn man dasselbe als vierwerthig betrachtet, was unten immer der Fall sein soll.

Berechnet man nun die procentische Zusammensetzung vom wasserhaltigen und wasserfreien Thoriumsulfat und wendet dabei den aus den obigen Versuchen hergeleiteten Werth des Thoriumatoms = 232.40 an, so erhält man folgende Zahlen, die mit den Mitteln der Versuchsergebnisse zusammengestellt sind:

Th 2SO ₄ + 9H ₂ O:	Berechnet		Gefunden
Th O ₂	264.4	45.089	45.091 pCt.
2SO ₃	160.0	27.285	27.336 »
9H ₂ O	162.0	27.626	27.573 »
	586.4	100.000	100.000 »
Th 2SO ₄ :			
Th O ₂	264.4	62.300	62.297 »
2SO ₂	160.0	37.700	37.703 »
	424.4	100.000	100.000 pCt.

5. Uebersicht der früheren Aequivalentbestimmungen des Thoriums.

Um das Aequivalent des von ihm eben entdeckten Grundstoffes kennen zu lernen, führte Berzelius¹⁾ 1829 einige Versuche aus. Er bestimmte in zwei Analysen des in der Hitze gefällten Thoriumsulfats den Gehalt von Thorerde und von Schwefelsäure (als Baryumsulfat). Aus dem Verhältniss $2\text{SO}_3 : \text{ThO}_2$ bietet sich das Atomgewicht $\text{Th} = 239.52$ und 235.43 her; aus seiner Analyse des Kaliumthoriumsulfats berechnet man aus dem Verhältniss $\text{K}_2\text{SO}_4 : \text{ThO}_2$ dasselbe zu 236.99 , dagegen aus $\text{SO}_3 : \text{ThO}_2$ zu 240.20 . Der Mittelwerth dieser unter einander so abweichenden Zahlen ist = 238.04 und konnte, wie Berzelius selbst bemerkt, nur als ein annähernd richtiger Ausdruck für den gesuchten Werth angesehen werden.

Eine noch geringere Uebereinstimmung zeigen untereinander die Werthe, welche Chydenius²⁾ 1861 sowohl aus eigenen als verschie-

¹⁾ K. Swenka Wet. Akad. Handb. 1829, 13. — Lehrbuch III, 1224.

²⁾ Kemisk underhökning of Thorjord och Thorhalter. Diss. acad. Helsingfors 1861.

denen Analysen anderer Chemiker (Berzelius, Berlin) berechnet; da die Analysen indessen nicht zu dem Zwecke besonders ausgeführt wurden, ist es ganz natürlich, dass dies auch der Fall werden musste. Ich kann deshalb mit Recht unterlassen dieselben hier näher zu erwähnen und beschränke mich darauf nur anzuführen, dass er aus den Analysen vom Sulfat, Kaliumthoriumsulfat, Acetat, Formiat und Oxalat meistentheils als Mittel mehrerer Bestimmungen folgende respective Werthe für Th berechnet: 237.40, 237.57, 237.30, 241.80, 231.39. Der Mittelwerth aller wird nach Chydenius ^{IV} 236.64.

Ein paar Jahre später suchte Delafontaine¹⁾ durch zu dem Zwecke besonders angestellte Versuche die Frage zu lösen. Er bestimmte den Gehalt der Thorerde sowohl im Salze $\text{Th } 2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ zu 45.062 pCt. (Mittel von 5 Bestimmungen; Max. 45.21, Min. 44.90), als auch in $2(\text{Th } 2\text{SO}_4) + 9\text{H}_2\text{O}$ zu 52.511 pCt. (Mittel von 14 Bestimmungen; Max. 52.96, Min. 52.13). Aus dieser Versuchsreihe leitet sich Th = 232.11 her, ein Werth der mit meinen oben beschriebenen Bestimmungen sehr nahe übereinstimmt, aus jener dagegen 234.48. In dem wasserärmeren Salze bestimmte er zugleich in drei Versuchen den Gehalt von Schwefelsäure als Baryumsulfat zu 32.19, 32.16 und 31.42 pCt.; aus dem Verhältniss $2\text{SO}_3 : \text{ThO}_2$ berechnet sich daraus ^{IV} Th = 229.05, 229.25 und 235.40, aber eine derartige Schwefelsäurebestimmung schliesst, wie bekannt, bedeutende Fehlerquellen ein und ist am allerwenigsten geeignet, Atomgewichtsbestimmungen zu Grunde gelegt zu werden. Die von Delafontaine erhaltenen Werthe weichen, wie man sieht, von einander allzu viel ab, dass der daraus berechnete Mittelwerth als zuverlässig angesehen werden könnte.

Ferner hat Hermann²⁾ eine Analyse des in der Kochhitze gefällten Thoriumsulfats veröffentlicht, worin er 52.87 ThO_2 , 32.11 SO_3 und 15.02 H_2O fand. Das Verhältniss $2\text{SO}_3 : \text{ThO}_2$ giebt ^{IV} Th = 231.45, aber $9\text{H}_2\text{O} + 4\text{SO}_3 : 2\text{ThO}_2$ dagegen = 238.35; den verschiedenen Berechnungsarten nach erhält man also Zahlen, welche von einander so bedeutend abweichen, dass man auf diese Analyse, so wie sie vorliegt, für den fraglichen Zweck keine Rücksicht nehmen kann.

In einer Abhandlung, worin er verschiedene Thoriumverbindungen beschrieb, theilte Cleve³⁾ 1874 zwei Versuchsreihen mit, in der Absicht angestellt, die Frage über den wahren Werth des Atomgewichtes des Thoriums zu entscheiden. Aus denselben berechnet er ^{IV} Th = 233.80

¹⁾ Arch. des. soc. phys. et nat. [2] 18, 343.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 93, 114.

³⁾ Bihang till Swenska Wet. Akad. Handb. Bd. 2, No. 6.

und 233.97 oder abgerundet = 234. In der einen Reihe bestimmte er den Gehalt der Thorerde durch Glühen des wasserfreien Sulfats zu 62.423 pCt. (Mittel von 6 Versuchen; Max. 62.477, Min. 62.357); in der andern verbrannte er in einem Plattenschiffchen das Oxalat $\text{Th}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ mittelst Sauerstoffs, nahm die gebildete und getrocknete Kohlensäure in Kalilauge auf, deren Gewichtsvermehrung bestimmt wurde und wog endlich auch die nach der Verbrennung im Schiffchen rückständige Thorerde. Man erhielt auf diese Weise als Mittel von 4 Versuchen 59.44 pCt. Thorerde (Max. 59.49, Min. 59.32) und 39.34 pCt. Kohlensäure (Max. 39.42, Min. 39.24). Aus dieser Reihe berechnet sich $\overset{\text{IV}}{\text{Th}} = 233.80$ (Max. 234.40, Min. 233.04); aus jener Reihe leitet sich $\overset{\text{IV}}{\text{Th}} = 233.96$ her (Max. 234.22, Min. 233.58), wenn man nämlich im letzteren Falle der Berechnung das Verhältniss $4\text{CO}_2 : \text{ThO}_2$ zum Grunde legt.

Aus diesem Ueberblick früherer Versuche zur Bestimmung des Aequivalents von Thorium dürfte man ersehen, dass nur die zuletzt angeführten, besonders auf Grund der trefflichen Uebereinstimmung des Resultats der beiden Versuchsreihen, als befriedigend angesehen werden können; alle übrigen weichen nämlich in dieser Hinsicht allzu viel von einander ab, um Vertrauen zu verdienen. Cleve's Versuche sind auch ohne Zweifel mit einem Materiale vorzüglicher Reinheit ausgeführt, aber bei derselben, wie bei allen Früheren ist leider die Hygroskopicität der gewogenen Substanz, besonders die der Thorerde nicht gehörig berücksichtigt worden und doch übt dieselbe, wie schon oben erwähnt, einen so bedeutenden Einfluss auf die Wägungen aus, dass der Unterschied zwischen den Resultaten seiner Bestimmungen und der Meinigen möglicherweise darauf ganz und gar beruhen kann. Eine ganz minimale Steigerung des Gewichts der Thorerde ist nämlich bei den gewogenen Quantitäten davon hinreichend um das Atomgewicht von 232.4 bis auf 234 zu erhöhen, wie man sich durch einfache Rechnung überzeugen kann. — Die treffliche Uebereinstimmung andererseits, welche seine beiden Versuchsreihen untereinander zeigen, dürfte bei näherer Erwägung mehr scheinbar als wirklich sein. Legt man nämlich bei der Berechnung des Atomgewichts aus der Analyse des Oxalats das Verhältniss $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_2\text{O}_3 : \text{ThO}_2$ zum Grunde, so fällt der Werth desselben zu 231.78 herab und da derselbe weit geringer ist als die Zahl, die sich sowohl aus dem Verhältniss $4\text{CO}_2 : \text{ThO}_2$ (233.97) als auch aus der Analyse des Sulfats (233.80) berechnet, so folgt daraus, dass die Analyse des Oxalats bei der befolgten Methode mit constanten Fehlern behaftet sein muss. Und es dürfte nicht schwierig sein einige Gründe dazu zu entdecken. Wie bekannt erleidet man bei der Verbrennung organischer Stoffe aus all-

gemein bekannten Gründen¹⁾ einen fast unvermeidlichen Verlust an Kohlenstoff, im Durchschnitt etwa 0.1 pCt. Es ist schon daraus klar, dass der Werth vom Atomgewichte des Thoriums höher ausfallen muss, wenn man denselben aus dem Verhältniss $4\text{CO}_2 : \text{ThO}_2$ berechnet, als nach dem Verhältniss $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_2\text{O}_3 : \text{ThO}_2$, und nimmt man nun an, dass Cleve bei seinen Verbrennungen auch dem gewöhnlichen Verlust von 0.1 pCt. an Kohlenstoff nicht entgangen ist, so übt es einen so bedeutenden Einfluss auf das Resultat aus, dass das Atomgewicht dadurch bis auf 231.46 herabsinkt oder beinahe dieselbe Zahl, die aus dem Verhältniss $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_2\text{O}_3 : \text{ThO}_2$ hervorgeht und die auch, bemerkenswerth genug, mit dem von Chydenius aus sechs Analysen des Oxalats berechneten Werthe: 231.39 auf's Genaueste zusammenfällt. Dass nun ein entsprechender Verlust bei den Analysen des Oxalats in der That stattgefunden hat, das zeigt folgende Rechnung, wobei die Mittelwerthe von Cleve's Analysen benutzt sind. Man erhielt in Procenten:

Thorerde	59.44
Kohlensäure . . ,	39.34
Für Wasserstoff bleibt also übrig . .	1.22
	100.00;

aber die Formel des Oxalats erfordert mit Anwendung des aus seinen Analysen hergeleiteten Werthes:

Thorerde	ThO_2	265.92	59.64
Kohlensäure	4CO_2	176.00	39.47
Wasserstoff	H_4	4.00	0.89
		445.92	100.00

und daraus ergibt sich, 1) dass der Verlust in der That 0.33 pCt. (1.22—0.89) beträgt, während ein Verlust an 0.1 pCt. Kohlenstoff, 0.367 pCt. Kohlensäure entspricht; 2) dass die Werthe der Analysen keineswegs eine derartige Uebereinstimmung mit den aus der Formel berechneten zeigen, die man in Bezug auf eine Reihe von Versuchen, welche zur Feststellung eines Atomgewichts angestellt sind, zu fordern berechtigt sein dürfte. Die Schlussfolgerung scheint also sehr berechtigt zu sein, dass die Analyse des Oxalats mit einem constanten Fehler behaftet ist, der dieselben zu dem fraglichen Zwecke kaum anwendbar machen. Dies geht schon aus den Versuchen von Chydenius hervor, denn das Oxalat ergab ihm den niedrigsten Werth des Atomgewichts nämlich 231.39, obwohl die sechs Analysen, woraus dieselbe berechnet und worin die nach Glühen des Salzes rückständige Thorerde bestimmt wurde, untereinander die tadelfreieste Uebereinstimmung zeigen;

¹⁾ Fresenius, Quant. Ann. II, 25.

der Mittelwerth des Thorerdegehalts betrug darin 59.41 pCt., während Cleve 59.44 pCt. fand. Bei Berechnung des Atomgewichts nahm Chydenius auch die Analysen des Oxalats nur unentschlossen und bloss aus dem Grunde mit, weil es ihm nicht möglich war irgend eine Quelle constanter Fehler darin zu entdecken.

Ausser der schon bemerkten liegt ohne Zweifel bei der Analyse des Oxalats noch eine Fehlerquelle in dem Umstande versteckt, dass die bei der Verbrennung derselben gebildete Kohlensäure in einem gläsernen Kugelrohr absorhirt und ohne weiteres als Gewichtszunahme derselben gewogen wurde. Da nichts anderes angegeben ist, muss man nämlich annehmen, dass das Gewicht des Rohres auf gewöhnliche Weise bestimmt wurde. Da man indessen allzu wohl weiss, dass Glasgefässe bei denjenigen subtilen Wägungen, welche hier in Frage kommen, keineswegs benutzt werden können, ohne dass man ein ähnliches Gefäss, am liebsten von demselben Inhalt und Gewicht, als Thara anwendet, so dürfte aus dem Gesagten klar sein, dass diese Versuchsreihe nicht geeignet ist, der Bestimmung der fraglichen Constanz zum Grunde gelegt zu werden. Die gute Uebereinstimmung, die dieselbe mit dem Resultate der Analyse vom Sulfate zeigt, muss natürlich unter solchen Umständen als ziemlich bedeutungslos angesehen werden.

In Bezug auf die Verschiedenheit des Resultats von Cleve's Analysen des Sulfats und der meinigen, so dürfte dieselbe andererseits, wie schon oben gesagt, durch den Einfluss sich erklären lassen, welche die Hygroskopicität der Thorerde (und des Sulfats) auf die Wägungen ausübt, ein Einfluss, der zur Zeit seiner Untersuchung noch von Niemand beobachtet war.

Schliesslich verdient wohl auch besonders hervorgehoben zu werden, dass es eben durch die zur Darstellung des Thoriumsulfats benutzte Methode entschieden ist, dass das Salz, welches meinen Bestimmungen zum Grunde liegt, ein wirklich homogenes Produkt und also reines Thoriumsulfat ist, Beweise, die man in den Arbeiten der oben genannten Experimentatoren vergebens sucht, betreffend die Verbindungen, aus deren Analyse sie das Aequivalent des Thoriums zu bestimmen suchten.

Aus den hier mitgetheilten Bemerkungen, die jede Bestimmung des fraglichen Werthes treffen, welche früher ausgeführt ist, scheint es mir völlig dargethan, dass diese Bestimmungen insgesamt mit Fehlern behaftet sind, welche ich bei den oben mitgetheilten Versuchen auf's Sorgfältigste vermied. Das Resultat meiner Bestimmungen dürfte daher als der möglichst correcte Ausdruck für das Aequivalent des Thoriums angesehen werden können.

6. Bestimmung vom specifischen Gewichte der Thorerde.

Hierzu wendete ich die Erde an, die bei den obigen Aequivalentbestimmungen ausgeglüht wurde, und zwar zum Versuch I. aus dem Sulfat A, und zum Versuch II, aus dem Sulfat B.

Um auch hier den Fehlern zu entgehen, welche aus der Neigung der Thorerde der Luft Feuchtigkeit zu entziehen veranlasst sind, liess ich den Platintiegel mit der Erde nach dem Glühen über Phosphorsäureanhydrid erkalten, und leerte, nach Constantwägung desselben, die Erde, welche nach erneutem Glühen noch warm war, in das kleine Glasgefäss aus, worin die specifische Gewichtsbestimmung vorgenommen werden sollte, übergoss dieselbe darin alsbald mit Benzol und erfuhr durch Zurückwägung des Tigels mit der noch anhaftenden Thorerde das Gewicht der Erde, welche zur Bestimmung abgewogen war. Das specifische Gewicht wurde nach der Methode bestimmt, welche Otto Pettersson¹⁾ veröffentlicht hat und auch in diesem Falle ausserordentlich übereinstimmende Werthe gab. Die Versuchstemperatur war exakt $+17^{\circ}$ und mit einem Thermometer von Geissler bestimmt, dessen Scala in Zehntelgrade getheilt war. Das bei den Versuchen benutzte Benzol hatte eine Dichte von 0.8732 bei genau dem angegebenen und mit demselben Instrumente bestimmten Wärmegrade, wie der folgende Aufsatz näher erläutert.

Versuch I.

Eingewogene Thorerde A	3.1802 g
Gewicht des Glasgefässchens an der Luft	1.6811 »
Gewicht des Glasgefässchens in Benzol	1.1270 »
Gewicht des Glasgefässchens + der Thorerde in Benzol	4.0355 »

Das specifische Gewicht der Thorerde = 10.2206.

Versuch II.

Eingewogene Erde B	2.0201 g
Gewicht des Gefässchens + der Thorerde in Benzol	2.9745 »

Das specifische Gewicht der Thorerde = 10.2199.

Die Erde A und B erwies sich in Folge dessen auch in dieser Hinsicht völlig homogen. Das specifische Gewicht der aus dem Sulfate ausgeglühten Thorerde ist also bei $+17^{\circ}$ = 10.220, ein Werth, der recht bedeutend von denen abweicht, welche ältere Experimentatoren²⁾ gefunden haben, nämlich

Berzelius	Damour	Chydenius
9.402	9.366	9.228,

was natürlich darauf theils beruht, dass ich zur specifischen Gewichts-

¹⁾ Diese Berichte IX, 1559.

²⁾ Gmelin-Kraut. Handb. d. Ch. II, 1, 1632.

bestimmung eine Methode benutzte, die jeden Fehler durch anhaftende Luft und Feuchtigkeit ausschliesst, und theils darauf, dass die von mir untersuchte Erde wirklich rein war.

Bei den specifischen Wärmemessungen, die ich in Gemeinschaft mit Otto Pettersson vor zwei Jahren ausführte¹⁾, benutzten wir eine Thorerde vom specifischen Gewicht 9.861, Molekulargewicht 264 und Molekularvolum 26.77; aus diesen Werthen geht nun hervor, dass dieselbe nicht völlig rein war, denn der reinen Thorerde kommen folgende Werthe zu:

Specificisches Gewicht	Molekulargewicht	Molekularvolum
10.220	264.4	25.87.

Upsala. Universitätslaboratorium, Oktober 1882.

477. L. F. Nilson: Ueber metallisches Thorium.

[Der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm don 13. September 1882 mitgetheilt²⁾].

(Eingegangen am 23. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Einleitung.

Nachdem Berzelius³⁾ 1829 die Thorerde entdeckt hatte, stellte er gleich Versuche an, um den neuen Grundstoff durch Erhitzen von Chlorthorium, Kaliumthoriumchlorid oder -fluorid mit Kalium zu isoliren. Das wasserfreie Chlorid, das er in einem Porzellanrohr durch heftiges Glühen von Thorerde und Kohlenstoff in trockenem Chlorgas darstellte, ergab ihm das beste Resultat und, weil die bei der Reduktion entstehende Hitze nicht sehr heftig war, konnte er ganz getrost in gläsernen Gefässen arbeiten. Aus dem Reduktionsprodukte zog Wasser Chlorkalium und überschüssiges Kalium aus und liess das Thorium zurück. Es bildete ein dunkel bleigraues Pulver, welches beim Reiben metallischen Strich gab und den Glanz des Aluminiums annahm. Weder von kaltem noch von warmem Wasser wurde es verändert. An der Luft entzündete es sich noch lange unter der Glühhitze und verbrannte mit ungewöhnlich glänzender Feuererscheinung zu schneeweisser Erde. Mit verdünnter Schwefelsäure trat Wasserstoffentwicklung ein, welche jedoch bald auch in der Hitze aufhörte, sodass das Metall damit digerirt werden konnte ohne bedeutend angegriffen zu werden, doch ging die Auflösung nach längerer Einwirkung vollständig vor sich. Fluorwasserstoffsäure wirkte ebenso

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1461.

²⁾ Öfvers. af K. Swenska Wet. Akad. Förhandl. 1882, No. 7.

³⁾ K. Swenska Wet. Akad. Handb. 1829.