

33. L. F. Nilson: Ueber die specifische Wärme und die Valenz des Thoriums.

[Der k. Akad. d. Wissensch. zu Stockholm in d. Sitzung vom 10. Januar 1883 vorgelegt ¹⁾.]

(Eingegangen am 22. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Historischer Ueberblick.

Bei seiner Untersuchung der neuentdeckten Thorerde beobachtete wohl Berzelius ihre nahe Beziehung zur Zirkonerde — er sagt ausdrücklich, »dass dieselbe der Zirkonerde am meisten gleicht« ²⁾ — aber, obgleich man damals die letztere als Sesquioxyd betrachtete, legte er doch, wie es scheint, blos der Einfachheit wegen, der Thorerde die Formel ThO bei, »denn, sagt er, da in dem Doppelsalze von schwefelsaurer Thorerde und schwefelsaurem Kali beide Basen mit einer gleichen Quantität Schwefelsäure verbunden sind, so ist einiger Grund, gewiss aber keine Sicherheit vorhanden, dass die Erde 1 Atom Radical und 1 Atom Sauerstoff enthält« ³⁾. Ohne eingehende Begründung schlug zwar Bergemann ⁴⁾ 1852 vor, ihre Formel in Uebereinstimmung mit der Zirkonerde zu Th_2O_3 abzuändern, die seit Alter gewöhnliche Schreibweise machte sich aber wie vorher immer geltend.

Erst nachdem Deville und Troost ⁵⁾ durch die Dampfdichtebestimmung des Zirkoniumchlorids dargethan hatten, dass die Zirkonerde als ZrO_2 aufgefasst werden musste, welche Zusammensetzungsart Marignac ⁶⁾ etwas später durch seine chemische und krystallographische Untersuchung der Fluorzirkonate noch mehr befestigte, lenkte Rammelsberg ⁷⁾ die Aufmerksamkeit der Gelehrten darauf, »dass die vielfache Analogie der Thorerde mit der Zirkonerde auch die Formel ThO_2 für jene zulässig mache«, insbesondere weil »nach Zschau ⁸⁾ der Orangit mit dem Zirkon isomorph und mit demselben zuweilen in paralleler Stellung verwachsen ist, warum der vielleicht ursprünglich wasserfreie Thorit oder Orangit analog dem Zirkon als $\text{ThO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ zu bezeichnen sei« ⁹⁾.

¹⁾ Oefvers. af K. Swenska Wetensk. Akad. Förhandl. 1883, No. 1.

²⁾ K. Swenska Wetensk. Akad. Handl. 1829, 2.

³⁾ Lehrb. d. Chem. III, 1224 [1856].

⁴⁾ Pogg. Ann. 85, 558.

⁵⁾ Compt. rend. 45, 824 [1857].

⁶⁾ Ann. da chim. et de phys. [3] 60, 257 [1860].

⁷⁾ Handb. der Mineralch. S. 546 [1860].

⁸⁾ Amer. Journ. of Soc. [2] 26, 359.

⁹⁾ Freih. Nordenskiöld hat später gefunden, dass auch der stark UO_2 -haltige Thorit mit Zirkon isomorph ist [Geol. Fören i. Stockholm Förhandl. III, No. 7, 1876].

Gleichzeitig untersuchte Freih. Nordenskiöld¹⁾ Krystalle von Thorerde, die er durch Glühen derselben mit Borax in der Hitze eines Porzellanofens darstellte und fand dieselben nicht nur mit Zinnstein und Rutil, sondern auch mit der nach demselben Verfahren gewonnenen Zirkonerde isomorph. Aus diesem Grunde sieht er sich zu der Bemerkung veranlasst, »dass die Thorerde nicht als ThO oder Th_2O_3 sondern als ThO_2 aufzufassen wäre«²⁾.

Chydenius³⁾, der in Gemeinschaft mit Nordenskiöld die Isomorphie der Thorerdekrystalle mit den erwähnten Bioxyden dargethan hatte und ausserdem hervorhebt, dass »die grosse Aehnlichkeit der Erde mit den Oxyden RO_2 , insbesondere mit ZrO_2 und TiO_2 , für die Formel ThO_2 spricht«, behält jedoch ihre alte Bezeichnung und zwar deshalb, »dass die Fluorverbindungen des Thoriums sowohl chemisch wie krystallographisch von denen des Zirkoniums verschieden sind«, ferner »dass die Erde nicht als Säure zu wirken vermag, was dagegen mit den Oxyden RO_2 immer der Fall ist« und endlich »dass die Formeln der meisten Thoriumverbindungen einfacher werden als wenn die Erde gleich ThO_2 wäre«. Für die Formel Th_2O_3 sprach dagegen nur eine einzige Verbindung, ein basisches Tartrat, dessen Formel einfacher würde, wenn man die Erde als Sesquioxyd auffasste.

Im Jahre 1863 wies Delafontaine⁴⁾ nach, dass ein in der Kochhitze gefälltes Thoriumsulfat eben die Hälfte der Krystallwassermoleküle desjenigen Salzes enthält, das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt. Fasst man die Erde als ThO auf (eine Zusammensetzung, die niemals bewiesen wurde, denn die Bemerkung Berzelii (siehe oben) hinsichtlich des Kaliumthoriumsulfats trifft ja auch für ThO_2 zu), so führt dies zu den wenig wahrscheinlichen Formeln: $4\text{ThSO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{ThSO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$; betrachtet man wieder mit Nordenskiöld und Rammelsberg die Erde als Bioxyd, wird deren Bezeichnung viel einfacher: $2\text{Th}_2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Th}_2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$. Gleichfalls sprechen für seine Ansicht die von Chydenius beschriebenen und, wie erwähnt, von ihm als Stütze für die Formulierung ThO irrthümlich angeführten Fluordoppelsalze, denn in denselben $2\text{KFl} \cdot \text{ThFl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ und $2[\text{KFl} \cdot \text{ThFl}_4] + \text{H}_2\text{O}$ ist das Verhältniss der Fluormengen, welche mit Kalium und Thorium vereinigt sind, wie 1:2 und 1:4 gerade so wie in Marignac's Fluozirkonaten. »Sofern also die Formel ThO_2 besser für die zahlreichen Analogien der Erde

¹⁾ Oefvers. af K. Svenska Wetensk. Akad. Förhandl. 1860, 133.

²⁾ Dasselbst S. 135.

³⁾ Kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter. Dissert. acad. Helsingfors 1861.

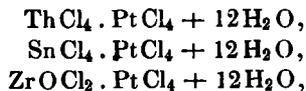
⁴⁾ Arch. de sc. phys. et nat. 18, 343. — Ann. Chem. Pharm. 131, 100.

mit der Zirkonerde Rechenschaft giebt, den Isomorphismus derselben mit dem Zirkon, dem Rutel und dem Zinnstein erklärt und in einfacherer Weise die beiden bestbekannten Verbindungen derselben zu formuliren gestattet, scheint ihm diese Formel den Vorzug zu verdienen.«

In seinem bekannten periodischen Systeme der Elemente nimmt auch Mendeléeew ¹⁾ aus diesen Gründen und zufolge anderen Betrachtungen, die es zu weit führen würde hier näher zu erwähnen, ein vierwerthiges Thorium mit der Erde ThO_2 an.

Nach einer Untersuchung verschiedener Thoriumsälze fand auch Cleve ²⁾ keinen Anlass auf die Formel Th_2O_3 weitere Rücksicht zu nehmen, aber die einfachere Bezeichnung folgender Verbindungen, wenn man dieselbe ThO_2 schreibt, gab ihm unzweideutige Zeugnisse für diese Zusammensetzung der Erde, nämlich: $\text{ThFeCy}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{ThO}_3\text{H}_3\text{Rh}^1) + \text{HgCy}_2$; $\text{ThOHRh}_3^3) + 3\text{HgCy}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{Th}_4\text{CHO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Th}_2\text{SO}_4 + 8$ und $9\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Th}_2\text{CO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$. — Die von anderen Autoren für dieselbe Ansicht schon vorgebrachten Gründe scheinen ihm dagegen »nicht sonderbar genügend«, obgleich sie sich, wie oben erwähnt, auf unläugbare Analogien mit entschieden vierwerthigen Grundstoffen stützen konnten⁴⁾. Wenn man nun auch nach einer dergleichen Erklärung nicht darauf verweilen wollte, dass eine derartige Analogie bei den vom Verfasser untersuchten, soeben verzeichneten Salzen keineswegs zu finden ist, ohne dass dieselben sich ohne Schwierigkeit mit Berzelius' Formel ThO vereinigen lassen, welche, wie Chydenius mit Recht hervorhebt, eben die möglichst einfache Formulirung der meisten Thoriumverbindungen gestattet, so bleibt noch die Bemerkung übrig, dass unter den angeführten wenigstens eine Verbindung kaum geeignet sei, als Grundlage dergleichen theoretischen Schlüssen zu dienen; die Analyse des Pyrophosphats giebt nämlich, um auf die Wasserbestimmung keine Rücksicht zu nehmen, den Gehalt an ThO_2 2.42 bis 4.10 pCt. niedriger, an P_2O_5 dagegen 2.64 bis 3.45 pCt. höher als die berechnete an.

Eine bemerkenswerthe Analogie zeigt Thorium, wie ich fand⁵⁾, mit Zinn und Zirkonium in den Chloroplatinaten:



¹⁾ Diese Berichte III, 992 [1870]. Ann. Chem. Pharm. (Supplbd.) 8, 151 [1871]

²⁾ Bihang t. k. Swenska Wetenskaps Akad. Handl. Bd. 2, No. 6.

³⁾ Rh = CNS.

⁴⁾ Vergl. oben nach Rammelsberg, Nordenskiöld, Delafontaine.

⁵⁾ Diese Berichte IX, 1142 [1876]. Journ. f. prakt. Chem. [2] 15, 177.

eine Verbindungsform, die als typisch für die Grundstoffe angesehen werden muss, welche Bioxyde geben, insofern die Radikale der Monoxyde ohne Ausnahme normale Chloroplatinate von der Zusammensetzung $2RCl.PtCl_4$ und $RCl_2.PtCl_4$, und diejenigen der Sesquioxyde dagegen regelmässig,¹⁾ $R_2Cl_6.2PtCl_4$ geben. Die Zusammensetzung dieser Chloroplatinate führt mithin eine auf einer wirklichen Analogie mit Zinn und Zirkonium gegründete Stütze für die Formel ThO_2 herbei, ganz wie vorher diejenige der Fluordoppelsalze und die Krystallform der Erde.

In einer von Otto Pettersson und mir veröffentlichten Untersuchung²⁾ über die specifische Wärme der seltenen Erden kommen endlich einige Thatsachen vor, die auch für die Formel ThO_2 der Erde zu sprechen scheinen. Ihre Molekularwärme stimmt nämlich dann sehr nahe mit derjenigen folgender Bioxyde überein:

	ThO_2	ZrO_2	$ZrO_2.SiO_2$	CeO_2	TiO_2	SnO_2	MnO_2
Molekularwärme	14.47	13.13	13.22	15.04	13.07	14.00	13.83,

wird aber ganz vereinzelt = 7.24, wenn man ThO schreibt, denn die Molekularwärme sämtlicher Monoxyde fällt um etwa 10.0 oder darüber ein³⁾. Ferner sind die Molekularvolumina von ThO_2 und CeO_2 beinahe gleich oder 25.89 und 25.45, wozu, wie ich später bemerkt habe⁴⁾, auch kommt, dass dasjenige von UO_2 gleich 26.79 ist, eine um so bemerkenswerthere Thatsache, als das Uranbioxyd die Thorerde im Thorite vertreten zu können scheint.

Um über die vorliegende Frage einen gewisseren Aufschluss zu erzielen, als die erwähnten Analogien nebst der aus der Krystallform des Thoriums entspringenden (siehe unten) überhaupt herbeiführen können, und da keine flüchtige Thoriumverbindung bekannt ist, durch deren Dampfdichte man hoffen könnte die Frage zu lösen, so blieb als einziger Ausweg nur übrig, das Metall selbst auf seine Atomwärme zu untersuchen.

3. Bestimmung der specifischen Wärme des Thoriummetalls.

Dazu wurde dasselbe Eis calorimeter benutzt, welches früher zur Bestimmung der specifischen Wärme des Berylliums diente und in der Abhandlung⁵⁾ darüber beschrieben ist. In Bezug auf seine Anordnung

1) Nur Be, Y und Jn weichen von dieser Regel ab.

2) Diese Berichte XIII, 1459 [1880].

3) Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. I, 1, 45.

4) Diese Berichte XV, 2520.

5) Nilson und Pettersson, Wiedem. Ann. 4, 554; auch diese Berichte XI, 381, 906.

wird auf dieselbe verwiesen und hier nur daran erinnert, dass 17.372 Theilstriche der Calorimeterscala 1 Calorie entsprechen.

Die zu untersuchende Substanz wurde mittelst Wasserdampf während einer Stunde erhitzt und dann in's Calorimeter geworfen, die Versuchstemperatur T 15 Minuten vor diesem Zeitpunkt mit einem Geissler'schen Thermometer bestimmt, das 0.05 eines Grades abzulesen erlaubte. Vergleicht man den Werth T mit dem bei den verschiedenen Versuchen obwaltenden Barometerstand B , angegeben vom Theorell'schen Meteorograph des meteorologischen Instituts an der Universität, so stimmen beide nach den Angaben Regnault's über den Siedepunkt des Wassers bei verschiedenen Druckhöhen genau überein.

a) Specificische Wärme der benutzten Glassorte. Da die auf ihre specificische Wärme zu untersuchende Substanz in einer dünnen Glashülle eingeschmolzen wurde, so musste derselbe Werth für das Glas genau bekannt sein. Zwar wurde derselbe bei der eben erwähnten Untersuchung bestimmt; da ich aber nicht ganz gewiss war, ob ich nun über genau dieselbe Glassorte wie damals verfügte, so wurde die specificische Wärme des Glases von neuem ermittelt. Das dazu angewandte Glas betrug 1.2316 g und gab folgenden Ausschlag:

Versuch 1. 427.25 Theilstriche, $T = 100.4^{\circ}$, $B = 772.1$ mm.

Versuch 2. 427.23 Theilstriche, $T = 100.4^{\circ}$, $B = 771.4$ mm.

Die specificische Wärme der untersuchten Glasprobe berechnet sich demnach zu 0.1989, während unsere früheren Bestimmungen die Zahl 0.1987 herbeiführten.

b) Specificische Wärme der Thorerde. Seiner Darstellungsart zufolge konnte das zu untersuchende Thoriummetall allzuwohl etwas Thorerde enthalten, und deshalb musste die specificische Wärmebestimmung derselben der eigentlichen Untersuchung vorangehen. Die Erde ist zwar vor drei Jahren von Otto Pettersson und mir¹⁾ auf ihre specificische Wärme geprüft, die dazu benutzte Thorerde war jedoch, wie ich vorher bemerkt habe²⁾, nicht völlig rein, sodass es dann nöthig war, diesen Werth für ganz reine Erde zu ermitteln. Bei zwei zu diesem Zwecke angestellten Versuchen benutzte ich genau 2 g reine Erde in einer Glashülle von 0.8177 g, worin dieselbe unmittelbar vor dem Zuschmelzen stark erhitzt wurde, um das hygroskopische Wasser³⁾ sicher zu entfernen.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1459.

²⁾ Ibid. XV, 2537.

³⁾ Obgleich die Erde, die bei meinen Aequivalentbestimmungen des Thoriums aus dem Sulfate ausgeglüht wurde, unmittelbar danach in einem wohl zugeschlossenen Glasrohre aufbewahrt wurde, hatte sie doch aus der Luft so viel Feuchtigkeit aufgenommen, dass diese sich nun beim Glühen der Erde als

Versuch 1. 475.97 Theilstriche, $T = 100.5^{\circ}$, $B = 773.7$ mm.

Versuch 2. 474.00 Theilstriche, $T = 100.0^{\circ}$, $B = 760.4$ mm.

Die spezifische Wärme der Thorerde, welche sich aus diesen Versuchen zu 0.0550—0.0551 berechnet, ist mithin kaum von derjenigen verschieden, die wir früher gefunden haben, nämlich 0.0548.

c) Analyse des Metallpräparates. Obgleich ich, erst nachdem die spezifische Wärme des Metallpräparates durch die unten anzuführenden Versuche bestimmt war, zur Feststellung seiner Zusammensetzung übergehen könnte, ziehe ich doch vor, schon jetzt über seine Analyse Rechenschaft zu machen. Dichte des Präparates 11.00.

Versuch 1. 0.5587 g wurden mit rauchender Salzsäure längere Zeit erhitzt; der ungelöste Rückstand abfiltrirt, gewaschen und geglüht, gab 0.0853 g schneeweisse Thorerde. Im Filtrat vorhandene Spuren von Eisenchlorür wurden in Chlorid übergeführt und die Menge desselben dann mit Zinnchlorürlösung bestimmt¹⁾, von welcher 21.45 ccm genau 0.5 g Eisen und 2 ccm. genau 10.25 ccm der angewandten Jodlösung entsprachen. Zugesezte Zinnchlorürlösung = 0.39 ccm, verbrauchte Jodlösung = 0.99 ccm, verbrauchte Zinnchlorürlösung also = 0.20 ccm, entsprechend 0.0047 g oder 0.84 pCt. Eisen.

Der Gehalt des Metallpräparates an Thorerde beträgt nach diesem Versuche 15.27 pCt. Da indessen die Angabe, die sich in den chemischen Handbüchern immer wiederfindet, dass die geglühte Thorerde sich in Säuren, selbst concentrirten, mit Ausnahme der Schwefelsäure nicht löst, von Berlin²⁾ und später von Bahr³⁾ als unrichtig nachgewiesen ist, giebt diese Bestimmung des Thorerdegehaltes nicht hinreichendes Vertrauen ein, weil während des andauernden Erhitzens mit rauchender Salzsäure etwas Thorerde ohne Zweifel in die Lösung gegangen war. Deshalb führte ich folgende Verbrennungsversuche aus:

Versuch 2. 0.574 g des Metalls wurden in einem Platinschiffchen mittelst Sauerstoff verbrannt, der durch ein Glasrohr, worin das Schiffchen sich befand, geleitet wurde. Ich erhitzte das Rohr nur beim vorderen Ende des Schiffchens und als das Metall darin momentan verbrannte, entwickelte sich eine so überaus grosse Hitze, dass das Rohr oben über der erhitzten Stelle sich mit einem zwar leichten,

Wassertropfen im oberen Theile der Glashülle zeigten, ein Umstand, aus dem die Hygroskopicität der Erde deutlich hervorgeht (vergleiche diese Berichte XV, 2528 ff).

¹⁾ Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chem I, 26. — Der Stand der Flüssigkeiten in den Büretten wurde immer mittelst Fernrohr abgelesen.

²⁾ Pogg. Ann. 85, 558 [1852].

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, 230 [1863].

aber doch sehr deutlichen Anflug von Thorerde beschlug. Etwas Thorium war demnach im Dampfzustand verbrannt worden. Als das Schiffchen nachher entleert, zeigte es sich im vorderen Ende stark angegriffen, blasig oder vielmehr von einer Unzahl kleiner, geschmolzener Kügelchen sehr uneben; sein Gewicht betrug auch 0.0091 g mehr als vor der Verbrennung. Eine entsprechende Quantität Thorium hatte sich also der Oxydation entzogen, um sich an Stelle dessen mit Platin zu legiren. Beim Erhitzen des Schiffchens mit Salzsäure färbte sie sich allmählich schwach gelb, ein Zeichen, dass die Legirung darin etwas löslich war. Aus diesen Gründen verdienen die Versuchsziffern nicht vollkommenes Zutrauen, wenn man auch durch Abziehen des mit Platin legirten Thoriums von der eingewogenen Quantität zu einem Resultat gelangt, welches sehr nahe mit dem folgenden Verbrennungsversuche 3. übereinstimmt: 0.5649 g Metall, das also wirklich oxydirt wurde, nahm 0.0645 g Sauerstoff auf, wovon 0.0047 g (= 0.84 pCt.) Eisen und 0.4539 g Thorium in Eisenoxyd und Thorerde übergeführt werden. In Procenten berechnet würde das Metallpräparat mithin enthalten: Thorium 80.35, Thorerde 18.81, Eisen 0.84.

Der Versuch, welcher also über den Gehalt des Metalls an Thorerde nur annähernden Aufschluss geben kann, ist aber in einer anderen Hinsicht von Interesse, denn er zeigt an, dass dem Thorium eine ausgeprägte Neigung zukommt, sich mit Platin zu einer schmelzbaren Legirung zu verbinden; da nun, wie bekannt, eine derartige Neigung, welcher Schützenberger und Colson¹⁾ neuerdings eine eingehende Untersuchung gewidmet haben, auch dem Silicium eigen ist, so scheint ausser der übereinstimmenden Krystallform (siehe S. 162) darin noch eine Analogie zwischen diesen beiden Elementen hervorzutreten.

Versuch 3. 0.5064 g Metall wurden, um die Verbrennungstemperatur möglichst zu ermässigen, in einem Porzellanschiffchen mittels eines trocknen und kohlenstofffreien Luftstromes oxydirt, wobei es 0.0572 g Sauerstoff aufnahm. Der Verbrennungsrückstand wurde mit rauchender Salzsäure erhitzt, die darin vorhandenen Spuren von Eisenoxyd dadurch gelöst und wie im Versuch 1 bestimmt; zugesetzte Zinnchlorürlösung = 0.60 ccm, verbrauchte Jodlösung 2.15 ccm; verbrauchte Zinnchlorürlösung also = 0.18 ccm, entsprechend 0.0042 g oder 0.83 pCt. Eisen. Der aufgenommene Sauerstoff reicht hin, um dieses Eisen und ausserdem 0.40162 g Thorium zu oxydiren und demnach besteht das Präparat im Procent aus Thorium 79.32, Thorerde 19.85 und Eisen 0.83.

Der Eisengehalt des Metallpräparats ist somit durch die übereinstimmenden Versuche 1 und 3 genau ermittelt, durch den letzteren,

¹⁾ Compt. rend. 94, 1710 [1882].

dem man aus angeführten Gründen grösseres Zutrauen als dem Versuch 2 schenken muss, ebenso dessen Gehalt an Thorerde und Thorium. In Folge der Darstellungsmethode des Metallpräparates sind wieder alle anderen fremden Beimischungen als Sauerstoff und Eisen ausgeschlossen, und es ist demnach klar, dass die procentische Zusammensetzung desselben sich folgendermaassen ausdrücken lässt:

Thorium	79.31	oder	Thorium	96.76
Thorerde	19.85		Sauerstoff	2.40
Eisen	0.84		Eisen	0.84
	100.00			100.00.

Der gefundenen Thorerde entspricht nämlich ein Sauerstoffgehalt des Metalls von nur 2.40 pCt.

In meinem früheren Aufsätze über das metallische Thorium¹⁾ ist angegeben, dass 0.51 g des Metallpräparates von der Dichte 10.7824 beim Verbrennen 0.0566 g Sauerstoff aufnahmen, wovon 0.0043 g (= 0.84 pCt.) Eisen und 0.398 g Thorium oxydirt werden. Demnach bestand dasselbe aus: Thorium 78.04, Thorerde 21.12, Eisen 0.84 pCt. Die beiden Präparate von den Dichten 11.000 und 10.7824 sind also von fast der gleichen Zusammensetzung und die Vermuthung, welche ich auf Grund der höheren Dichte des vorigen Metallpräparates aussprach, dass es vielleicht beinahe reines Thorium enthielt, ist mithin ebensowenig berechtigt als die Voraussetzung, unter welcher sie geäußert wurde, dass nämlich kein anderer Stoff als Thorium und Thorerde darin anwesend wäre. Die höhere Dichte des vorigen Präparates kann somit bloss darauf beruhen, dass das im geschmolzenen Chlor-natrium nach der Reduktion angetroffene Metall mehr deutlich krystallisirt und mit diesen dünnen, glänzenden Schüppchen erfüllt war, die ihm sein glimmerndes Aussehen gaben, während wieder dasjenige, welches im oberen Theile des Eisentiegels sich vorfand, beinahe glanzlos und undeutlich krystallinisch war.

Für Eisen = 7.7 und Thorerde = 10.22 berechnet sich nun die Dichte des metallischen Thoriums zu 11.230 für das deutlich und zu 10.968 für das undeutlich krystallisirte; Mittelwerth = 11.099.

Ferner folgt daraus, dass 1. das Atomvolum des Thoriums = 20.94 ($\frac{232.4}{11.099}$); 2. die Atomwärme des Sauerstoffs in der Thorerde = 4.08 ist. In der vorigen Hinsicht stimmt das Metall, wie ich schon bemerkte²⁾, nahe mit Zr, Ce, La und Di überein, in

¹⁾ Diese Berichte XV, 2537.

²⁾ Diese Berichte XV, 2546.

der letzteren wieder die Erde¹⁾ ebenso nahe mit folgenden Bioxyden:

	ThO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂ .SiO ₂	CaO ₂	TiO ₂	SnO ₂	MnO ₂
Atomwärme des Sauerstoffs	} 4.08	} 3.58	} 3.70	} 4.37	} 3.79	} 3.69	} 3.57

Werthe, die auf Grund von Regnault's specifischen Wärmebestimmungen berechnet sind.

d. Specifische Wärme des Thoriums. Angewandt 3.1752 g Metallpräparat von der Dichte 11.000 in einer Glashülle von 0.7151 g. Beim Zuschmelzen derselben muss man grosse Vorsicht beobachten. Erhitzt sich die Glaswand zu nahe beim Metalle, so fängt es leicht Feuer und brennt dann von oben an bis unten in der Hülle unverzüglich und vollständig zu Thorerde mit etwa derselben Feuererscheinung wie ein erhitztes Gemisch von pulverigem Eisen und Schwefel ab. Ein solcher Unfall trat mir leider ein, als ich meinen ganzen Vorrath an Metallpräparat von der Dichte 10.7824 in der Hülle einschliessen sollte und die Gelegenheit, dasselbe auf seine specifische Wärme zu untersuchen, ging mir somit aus den Händen.

Das Metallpräparat nebst seiner Glashülle gab folgenden Ausschlag an der Calorimeterscala:

Versuch	Theilstriche	T.	B.	Theilstr. für die Glashülle 100 ⁰ -0 ⁰	Theilstr. für das Metall 100 ⁰ -0 ⁰
1.	431.00	99.75	752.9	248.04	185.02
2.	433.65	100.10	762.8	»	186.16
3.	433.90	100.15	763.7	»	186.19
4.	435.27	100.50	773.7	»	186.04
5.	436.21	100.50	773.8	»	186.98
6.	435.79	100.45	772.6	»	186.75.

Mit Benutzung der von Regnault zu 0.1138 und der von mir oben zu 0.0557 ermittelten specifischen Wärme des Eisens und der Thorerde und zufolge des Ergebnisses der Analyse des zu den Wärmebestimmungen angewandten Metallpräparates, welches demzufolge aus 0.0266 g Eisen, 0.6303 g Thorerde und 2.5183 g Thorium bestand, berechnet man, dass bei der Abkühlung von 100⁰-0⁰ das Eisen 0.303, die Erde 3.473 Calorien abgeben. Zieht man diese Wärmemengen von der Gesamtwärme ab, die das Metallpräparat unter denselben Umständen abgab, so bleiben für 2.5183 g reines Thorium folgende Quantitäten übrig, und aus diesen berechnet sich folgende specifische Wärme des Metalls:

¹⁾ Ihre Molekularwärme ist den obigen Bestimmungen nach 14.47.

Versuch	Colonien	Spec. Wärme
1.	6.874	0.02730
2.	6.940	0.02756
3.	6.942	0.02757
4.	6.933	0.02754
5.	6.987	0.02774
6.	6.976	0.02770
Mittel	6.942	0.02787.

4. Schlüsse.

Soll nun das Gesetz von Dulong und Petit in Bezug auf die gefundene spezifische Wärme des Thoriums zutreffen, so folgt die Vierwerthigkeit des Metalls augenscheinlich, denn die Atomwärme desselben ($\text{Th} = 232.4$) wird vollkommen normal = 6.4 oder nach den verschiedenen Versuchen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel.
Atomwärme des } Thoriums }	6.34	6.40	6.40	6.40	6.45	6.44	6.41.

Es kann somit als endgültig entschieden angesehen werden, dass Thorium unter die vierwerthigen Grundstoffe mit seinem, sofern bekannt, einzigen Oxyde ThO_2 zu rechnen ist.

Zum Schluss dürfte es geeignet sein, alle diejenigen auf eine wirkliche Uebereinstimmung mit vierwerthigen Grundstoffen sich beziehenden Thatsachen kurz zu verzeichnen, welche diese Schlussfolgerung ermöglicht haben und bestätigen:

1. Atomwärme des ^{IV}Thoriums für $\text{Th} = 6.4$ (Nilson).
2. Atomvolum des Thoriums = 20.94; Uebereinstimmung mit Zr, Ce, La, Di (Nilson).
3. Krystallform des Thoriums; Isomorphie mit Si (Brögger¹⁾).
4. Krystallform der Thorerde; Isomorphie mit SnO_2 , ZrO_2 , TiO_2 (Nordenskiöld).
5. Krystallform des Thorits; Isomorphie mit Zirkon (Rammeisberg, Nordenskiöld).
6. Molekularvolum der Thorerde; Uebereinstimmung mit CeO_2 , UO_2 (Nilson und Pettersson).

¹⁾ Die Abhandlung, worin Brögger dargethan hat, dass das Thorium in einer Combination von Hexaëder und Octaëder krystallisirt, wird in Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie, herausgegeben von P. Groth, bald erscheinen.

7. Molekularwärme der Thorerde; Uebereinstimmung mit Zr_2 , $ZrSiO_4$, CeO_2 , TiO_2 , SnO_2 , MnO_2 (Nilson und Pettersson).

8. Atomwärme des Sauerstoffs in der Thorerde; Uebereinstimmung mit denselben Verbindungen (Nilson).

9. Zusammensetzung der Thoriumfluordoppelsalze; Uebereinstimmung mit Zr (Delafontaine).

10. Zusammensetzung des Chloroplatinats; Uebereinstimmung mit Sn und Zr (Nilson).

11. Thorium bildet mit Platin eine schmelzbare Legirung; Uebereinstimmung mit Si (Nilson).

Upsala, 15. Januar 1883.

34. Emil Fischer und Hans Kuzel: Ueber Ortho-Nitro-Cinnamyl-Acetessigäther II.

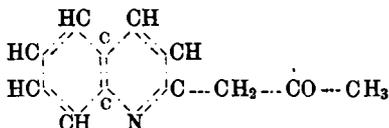
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

Der in der ersten Mittheilung beschriebene Orthonitrocinnamyl-acetessigäther zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol, Kohlensäure und *o*-Nitrocinnamylaceton, welches als erster Repräsentant einer neuen Klasse von Doppelketonen unser Interesse zunächst in Anspruch nahm.

Wie bereits erwähnt, zeigt die Verbindung in den äusseren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem substituirten Acetessigäther; sie kann jedoch, wie wir jetzt gefunden, leicht von jenem durch ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel unterschieden werden.

Nach den Untersuchungen von Baeyer über die Anhydridbildung bei den aromatischen Orthoamidoketonen dürfte man erwarten, dass das Orthoamidocinnamylaceton nicht beständig sei, sondern sofort durch Wasserabspaltung zwischen der Amido- und einer Ketongruppe in eine chinolinähnliche Verbindung $C_{12}H_{11}ON$ übergehe. Dies ist in der That der Fall. Das *o*-Nitrocinnamylaceton wird durch gewisse Reduktionsmittel ganz glatt in eine Base verwandelt, welche nach ihrem gesammten Verhalten als ein Chinolinderivat des Acetons mit der Formel:



aufzufassen ist.