

dass das Yttrium mit seinem weit niedrigeren Atomgewicht sich in magnetischer Beziehung anders verhält wie die übrigen seltenen Erden mit Atomgewichten zwischen 140 und 173.

Betreffs des Ytterbiums können wir uns der Ansicht des Hrn. Stefan Meyer nicht anschliessen.

Berlin, März 1900¹⁾.

**159. Arthur Rosenheim und Johannes Schilling:
Ueber Salze des Thoriums.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. März.)

Trotz des grossen Interesses, welches das Thorium in Folge seiner Verwendung in der Glühlichtindustrie beansprucht, sind seine Verbindungen noch ausserordentlich mangelhaft untersucht und vor Allem die Beziehungen derselben zu den Salzen der nächststehenden Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems noch durchaus nicht festgelegt. Um diese Lücke theilweise auszufüllen, wurde eine Untersuchung der Salze des Thoriums in Angriff genommen, die jedoch durch die Erkrankung des Einen von uns eine unerwünschte Unterbrechung erlitt. Um die Fortführung der begonnenen Versuche zu sichern, die nunmehr wieder aufgenommen wurden, mögen hiermit einige der erhaltenen Resultate in Kürze mitgetheilt werden.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente uns das absolut chemisch reine Thoriumnitrat der Firma E. de Haën, das sich bei der qualitativen Nachprüfung als ganz einwandfrei erwies.

Thoriumchloride.

Aus einer Lösung des Thoriumnitrates wurde durch Ammoniak in der Wärme Thoriumoxydhydrat gefällt und dieses zuerst mit siedendem Wasser vollständig ausgewaschen und dann das Wasser durch absoluten Alkohol verdrängt. Das alkoholische Thoriumhydrat wurde in starke alkoholische Salzsäure bis zur Sättigung in der Kälte eingetragen, das klare, gelbliche Filtrat durch Destillation unter vermindertem Druck bei ca. 50 mm eingengt und dann über Schwefelsäure und Aetzkali eingedunstet.

¹⁾ Die Entgegnung auf die Bemerkungen des Hrn. St. Meyer erscheint etwas verspätet, weil beide Autoren längere Zeit von Berlin abwesend waren.

Der erste Anschuss ergab eine reichliche Ausbeute feiner, rein weisser Nadelchen, die sich als ein noch unbekanntes, obwohl schon mehrfach gesuchtes¹⁾ Oxychlorid erwiesen. Die Analyse führte zu der Formel $\text{Th} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right\rangle + 8 \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Th 48.29, Cl 14.73.

Gef. » 48.20, 47.96, » 14.45, 14.87.

Die Verbindung ist ziemlich hygroskopisch. Die Mutterlauge dieser Krystallisation ergab bei weiterem Stehen eine grössere Menge stark diamantglänzender, wohl ausgebildeter Krystalle, die, an der Luft leidlich beständig, erst nach einiger Zeit zerflossen. Die Analyse zeigte, dass das normale Tetrachlorid der Zusammensetzung $\text{ThCl}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$ vorlag. Cleve²⁾ hat ein in Nadeln krystallisirendes Hydrat, $\text{ThCl}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$, Krüss³⁾ ein dem hier beschriebenen äusserlich sehr ähnliches $\text{ThCl}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ erhalten.

$\text{ThCl}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Th 43.39, Cl 26.49.

Gef. » 43.63, 43.62, » 26.49, 26.74.

Das Salz enthielt ebenso wie das oben beschriebene Oxychlorid, wie auch qualitativ nachgewiesen wurde, keinen Krystallalkohol.

Ein zweites krystallisirendes Thoriumoxychlorid wurde erhalten, wenn aus der alkoholischen Lösung der Alkohol fast ganz abdestillirt wurde und der syrupöse Rückstand, mit wässriger Salzsäure (1.12) wieder aufgenommen, über Schwefelsäure krystallisirte. Die Analyse des fein krystallinischen Pulvers stimmt am besten auf die Formel

$\text{Th} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right\rangle + 11 \text{H}_2\text{O}$.

$\text{Th} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right\rangle + 11 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Th 41.97, Cl 19.20.

Gef. » 42.27, » 18.75.

Entsprechend dem Verhalten anderer Tetrachloride, wie des Platinchlorides und Zinnchlorides, sollte man erwarten, dass das Thoriumchlorid mit den Chloriden elektropositiver Elemente zu Verbindungen der Zusammensetzung R_2ThCl_6 sich vereinigen müsste, die dann als Salze einer Thoriumchloridchlorwasserstoffsäure aufzufassen wären. Die bisher erhaltenen Verbindungen bestätigten jedoch diese Annahme keineswegs: denn das von Cleve⁴⁾ beschriebene Kaliumthoriumchlorid hat die Zusammensetzung $\text{KTh}_2\text{Cl}_9 + 18 \text{H}_2\text{O}$, und Chydenius⁵⁾ stellte ein Ammoniumthoriumchlorid dar, das der Formel $(\text{NH}_4)_8\text{ThCl}_{12} + 8 \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Auch bei den oben beschriebenen Versuchen ist es bisher noch nicht gelungen, die freie Thoriumchloridchlorwasserstoffsäure zu iso-

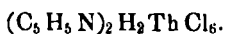
¹⁾ Vergl. G. Krüss, Zeitschr. für anorgan. Chem. 14, 365.

²⁾ Bih. till. k. sv. Vet. Akad. Handb. (1874) 2, 10. ³⁾ l. c.

⁴⁾ Bull. soc. chim. [2] 21, 116. ⁵⁾ Pogg. Ann. 119, 43.

liren; jedoch glückte es, aus gemischten alkoholischen Lösungen von Thoriumchlorid und Pyridinchlorhydrat ein gut krystallisirendes Salz zu gewinnen, das die Existenz einer normal zusammengesetzten Thoriumchloridwasserstoffsäure beweist.

Das in weissen, derben Krystallkrusten im Exsiccator sich ausscheidende luftbeständige Salz hat die Zusammensetzung



$(C_5H_5N)_2H_2ThCl_6$. Ber. Th 38.35, Cl 35.53, N 4.62.
Gef. » 39.04, 39.01, » 35.23, 35.53, » 4.63.

Thoriumbromide.

Zur Darstellung der Thoriumbromide wurde in ganz analoger Weise wie bei den Chloriden gearbeitet. Aus der im Vacuum eingeeengten, alkoholisch-bromwasserstoffsäuren Lösung von Thoriumbromid krystallisirten feinkrystallinische Körper aus, deren Analyse auf ziemlich complicirte Formeln stimmte; sie bedürfen noch der eingehenderen Untersuchung.

Bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösungen über Schwefelsäure und Aetzkali wurden kleine, quadratische, ziemlich luftbeständige Krystalle erhalten, die sich bei der mikroskopischen Untersuchung als homogen erwiesen. Die Analyse zeigte, dass ein dem obigen Oxychlorid analoges Oxybromid, $Th\left\langle \begin{matrix} (OH)_2 \\ Br_2 \end{matrix} \right\rangle + 11H_2O$, vorlag.

$Th\left\langle \begin{matrix} (OH)_2 \\ Br_2 \end{matrix} \right\rangle + 11H_2O$. Ber. Th 37.22, Br 25.62.
Gef. » 37.00, 37.08, » 25.49, 25.34.

Weitere Anschüsse brachten ebenso wie beim Chloride das neutrale Tetrabromid in weissen, gut ausgebildeten Nadeln, die an der Luft schnell unter Abgabe von Bromwasserstoffsäure zerfliessen. Die Analysen der Substanz führten zu der Formel $ThBr_4 + 7H_2O$.

$ThBr_4 + 7H_2O$. Ber. Th 34.26, Br 47.17.
Gef. » 34.10, » 47.34, 47.56.

P. Jannasch, J. Locke und J. Lesinsky¹⁾ stellen für einen dem hier beschriebenen Bromid äusserlich vollständig gleichenden Körper die Formel $ThBr_4 + 10H_2O$, J. Lesinsky und Ch. Gundlich²⁾ die Formel $ThBr_4 + 8H_2O$ auf. Weitere eingehende Untersuchungen müssen über den Wassergehalt dieser Salze endgiltigen Aufschluss erbringen.

Aus einer alkoholisch-bromwasserstoffsäuren Lösung von Thoriumbromid und Pyridinbromhydrat wurde das Pyridinsalz der

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chemie 5, 268.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chemie 15, 81.

Thoriumbromidbromwasserstoffsäure, $(C_5H_5N)_2H_2ThBr_6$, erhalten. Es ist äusserlich dem entsprechenden chlorwasserstoffsäuren Salze ausserordentlich ähnlich und krystallisirt wie dieses in weissen, zu festen Krusten vereinigten Krystallen. Weniger luftbeständig als das Chlorid, giebt es ziemlich schnell Bromwasserstoffsäure und Brom unter intensiver Gelbfärbung ab.

$(C_5H_5N)_2H_2ThBr_6$. Ber. Th 26.64, Br 55.02, N 3.21.

Gef. » 27.03, » 55.09, » 3.30.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, sowie in absolutem Alkohol.

Unsere weiteren Untersuchungen werden zunächst dem eingehenden Studium der hier beschriebenen Verbindungen gewidmet sein, dann aber sich auch auf die Darstellung anderer Salze des Thoriums, vor Allem der Jodide und Sulfate, erstrecken.

Berlin N., 28. März 1900. Wissenschaftl.-chem. Laboratorium.

160. S. Gabriel und J. Colman: Ueber die Einwirkung von Natriumalkylaten auf Phtalylglycinester und dessen Homologe.

(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.)

[Vorgetragen von Hrn. S. Gabriel in der Sitzung vom 22. Januar.]

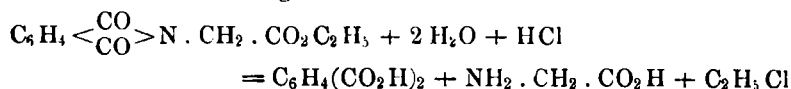
(Eingegangen am 27. März.)

Als Ausgangsmaterial für gewisse Versuche, über welche später berichtet werden soll, bedurften wir der Phtalimidofettsäuren, z. B.

des Phtalylglykocolls, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Wir glaubten diese Säuren am bequemsten durch Verseifung der zugehörigen Ester darstellen zu können, welche sich, wie bereits am Phtalylglykocoll ester¹⁾ erprobt worden ist, in sehr guter Ausbeute aus Phtalimidkalium und Halogenfettsäureestern gewinnen lassen.

Allerdings konnte es Schwierigkeiten bieten, die Verseifung auf die Carboxäthylgruppe zu beschränken, da zu befürchten war, dass durch das verseifende Agens gleichzeitig sich eine Carbonylgruppe oder beide vom Stickstoff unter Anlagerung von Wasser trennen würden; so wird bekanntlich der genannte Ester durch Salzsäure bei 200° nach der Gleichung



¹⁾ C. Goedeckemeyer, diese Berichte 21, 2688; S. Gabriel und K. Kroseberg, ebenda 22, 427.