

134. R. J. Meyer und A. Gumperz: Zur Frage der Einheitlichkeit des Thoriums.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. J. Meyer.]

(Eingegangen am 14. Februar 1905.)

Im Band 26 des Journal of the American chemical Society veröffentlichte Ch. Baskerville¹⁾ eine Abhandlung unter dem Titel: »Thorium, Carolinium, Berzelium«; sie bildet die Fortsetzung einer ersten Mittheilung aus dem 23. Bande derselben Zeitschrift²⁾. In diesen beiden Arbeiten wird der Beweis dafür zu erbringen versucht, dass der Stoff, den wir seit der Entdeckung durch Berzelius Thorium nennen, nicht einheitlich sei, dass er vielmehr ein Gemenge aus mindestens drei elementaren Bestandtheilen darstelle. Obwohl nun die Untersuchung von Baskerville noch nicht endgültig abgeschlossen ist, so dürfte bei dem grossen Interesse, das der Gegenstand bietet, eine Prüfung von anderer Seite nicht ohne Nutzen sein. Wir haben uns zu einer solchen um so eher entschlossen, als Baskerville selbst in seiner zweiten Abhandlung zur Mitarbeit an dem bezeichneten Problem wiederholt auffordert.

Nach Baskerville's Beobachtungen gelingt die Spaltung des Thoriums nach zwei verschiedenen Methoden, nämlich erstens durch fractionirte Fällung mit Phenylhydrazin und zweitens durch fractionirte Sublimation des wasserfreien Thoriumchlorids. Sehen wir von dem erstgenannten Verfahren ab, dessen Ausübung nach Angabe von Baskerville mancherlei technische Schwierigkeiten bietet und aus diesem Grunde von ihm verlassen wurde, so ergab die Durchführung der Chloridsublimation folgendes Resultat: Wurde reines Thoriumdioxyd, mit Zuckerkohle gemengt, in einem Quarzrohre im Chlorstrome erhitzt, so liess sich das gebildete Chlorid durch geeignete Regulirung der Temperatur und der Erhitzungsdauer in drei Fractionen von verschiedener Flüchtigkeit zerlegen. Wurden aus ihnen die Oxyde dargestellt, so zeigten diese nach verschiedenen Reinigungsoperationen sehr bemerkenswerthe Unterschiede in physikalischer und chemischer Beziehung. Vor allem — und dies ist der Punkt, auf den hier speciell eingegangen werden soll — wichen die Atomgewichte des Metalls in den drei Fractionen stark von einander ab, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

1. Berzelium, Chlorid am leichtesten flüchtig, Atomgewicht 212,
2. Thorium, Chlorid von mittlerer Flüchtigkeit, Atomgewicht 220,
3. Carolinium, Chlorid am schwersten flüchtig, Atomgewicht 255.

¹⁾ Journ. Am. chem. Soc. 26, 922 [1904].

²⁾ Journ. Am. chem. Soc. 23, 761 [1901].

Andere Unterschiede zeigten sich in der Färbung, im spezifischen Gewicht und in der Löslichkeit der Oxyde, ferner im Grade der Hydrolysirbarkeit der Chloride und in gewissen Fällungsreactionen mit organischen Basen und Säuren. Auch der Grad der Radioactivität war ein verschiedener.

1. Das Ausgangsmaterial. Ueber die Provenienz und den Reinheitsgrad des von ihm benutzten Materials äussert sich Baskerville nur gelegentlich und unbestimmt. Er verwandte »reines Thoriumoxyd von verschiedener Herkunft«, unter anderem auch eine von Cleve zum Zwecke von Atomgewichtsbestimmungen dargestellte Probe.

Das Thoriumnitrat des Handels, wie es die Gasglühlichtindustrie consumirt, ist heutzutage ein Product von hohem Reinheitsgrade. Der Betrag an fremden, seltenen Erden — Cerit- und Ytter-Erden — dürfte bei gut brauchbaren Präparaten im Durchschnitt einige hundertstel Procent nicht übersteigen; als erheblichere Verunreinigungen lassen sich in manchen Producten allerdings noch Kalk, Magnesia, Alkali und Eisen nachweisen. Muthmann¹⁾ und Baur¹⁾ haben gezeigt, wie man durch fractionirende Fällung mit Kaliumchromat aus dem Handelsproducte ein absolut reines Thorium herstellen kann. Wir haben auf die von den genannten Autoren angegebene Weise etwa 700 g Thoriumnitrat in 7 Chromatfractionen zerlegt. Die Chromate wurden durch Kochen mit reiner Kalilauge in Platinschalen zersetzt, worauf die sorgfältig ausgewaschenen Hydroxyde in Salzsäure gelöst und mit Oxalsäure gefällt wurden. Schliesslich wurden die Oxalate in einer concentrirten Lösung von Ammoniumoxalat aufgenommen und durch concentrirte Salpetersäure wieder ausgeschieden. Da es immerhin denkbar war, dass bei der Fractionirung mit Kaliumchromat bereits eine partielle Spaltung des Thoriums erfolgt sein konnte, zumal sich diese Methode in ihrer Anwendung auf die Scheidung der Cerit- und Ytter-Erden nach den Beobachtungen von Muthmann und seinen Schülern als ausserordentlich wirksam erwiesen hat, so wurden, ausgehend von den aus den Fractionen I, IV und VII hergestellten Thoriumoxyden, Aequivalentgewichts-Bestimmungen ausgeführt.

2. Bestimmung des Aequivalentgewichtes des Thoriums.

Baskerville hat das Aequivalentgewicht seiner Thoriumfractionen durch Ueberführung einer gewogenen Menge des Oxydes in das wasserfreie Sulfat bestimmt. Man vermisst jedoch genauere Angaben über die Art seiner Arbeitsweise. Solche wären aber um so wünschenswerther gewesen, als der von ihm gewählte Weg vor ihm noch niemals bei der Bestimmung des Atomgewichtes des Thoriums betreten worden ist; und dies mit gutem Grunde. Während dies Verfahren,

¹⁾ Diese Berichte 33, 2028 [1900].

wie bekannt, in seiner Anwendung auf die Elemente der Cerit- und Ytter-Erden gute Resultate liefert ¹⁾, wenngleich ihm gewisse Unsicherheiten anhaften, wird man ihm, wenn es sich um die Aequivalentgewichts-Bestimmung des Thoriums handelt, von vornherein skeptisch gegenüber stehen, denn es lässt sich bei dem schwach positiven Charakter dieses Elementes voraussehen, dass der Punkt der wirklichen Neutralität des Sulfates beim Abrauchen des Oxyds mit Schwefelsäure noch viel schwerer zu treffen sein wird, als im Falle der stärker basischen Oxyde der anderen seltenen Erden. Dieses Bedenken wird noch verschärft durch die Erwägung, dass kleine Fehler der Methode bei dem hohen Atomgewicht besonders schwer in's Gewicht fallen müssen.

Thatsächlich ist denn auch das Aequivalent des Thoriums, wenn man sich überhaupt der Sulfatmethode bediente, stets auf dem umgekehrten Wege -- nämlich durch Umwandlung des Sulfats in das Oxyd -- bestimmt worden. Aus dem Gesagten ergibt sich, dass man hierbei nicht von dem aus dem Oxyd direct hergestellten Sulfat-Anhydrid ausgehen darf, sondern ein krystallisirtes Hydrat benutzen muss, das sich durch vorsichtige Entwässerung leicht in neutrales Anhydrid verwandeln lässt.

Diesen Weg haben auch Krüss und Nilson ²⁾ beschritten, denen wir die erste wirklich zuverlässige Atomgewichtsbestimmung des Thoriums verdanken. Diese Autoren betonen ausdrücklich, dass ihre Versuche, aus dem Oxyd durch Behandeln mit Schwefelsäure ein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten, unter allen Umständen erfolglos waren. -- Ganz dieselbe Erfahrung haben auch wir gemacht. Trotzdem wir die Temperatur nach dem Abrauchen des Haupttheils der überschüssigen Schwefelsäure in weiten Grenzen variierten und die Operation mehrfach wiederholten, konnten wir, obwohl das Gewicht bei gegebener Temperatur constant wurde, niemals gleichmässige Resultate erhalten. Die Versuche, auf diese Weise das Aequivalent zu bestimmen, ergaben Werthe, die in den weitesten Grenzen schwankten ³⁾. Wenn nun Baskerville mit der Anwendung dieser Methode zum Ziele gelangt ist, so wird man jedenfalls eine Discussion seiner Bestimmungen vertagen müssen, bis detaillirtere Angaben über die von ihm eingehaltenen Bedingungen vorliegen und insbesondere, bis der

¹⁾ Mit Ausnahme des Cers, bei dem dieses Verfahren aus demselben Grunde versagt, wie beim Thorium.

²⁾ Diese Berichte 20, 1665 [1887].

³⁾ Es dürfte sich hierbei um mit der Temperatur wechselnde Gleichgewichte zwischen saurem, neutralem und basischem Sulfat handeln.

Nachweis erbracht ist, dass das von ihm gewogene Sulfat normale Zusammensetzung zeigte¹⁾.

Das Verfahren, das uns zum Ziele führte, bestand in der Entwässerung des Thoriumsulfat-Octohydrats bei 400° und der Ueberführung des gewogenen Anhydrids in Dioxyd durch Glühen auf dem Gebläse, also in der Bestimmung des Verhältnisses $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 : \text{ThO}_2$. Zu diesem Zwecke wurden die zu prüfenden Fractionen in Oxyd übergeführt und ein Theil davon fein gepulvert in einer Platinschale mit Wasser durchfeuchtet und mit concentrirter Schwefelsäure mehrfach abgeraucht, ohne zu glühen. Das so erhaltene, pulverig trockne, aber von saurem Salze nicht völlig befreite Sulfat wurde fein gepulvert und unter automatischem Rühren in Eiswasser eingetragen; blieb hierbei ein unlöslicher Rückstand, so wurde derselbe wiederum mit Schwefelsäure behandelt. Die Lösung wurde dann bei 30—35° zur Krystallisation so weit eingedampft, dass fast sämtliches gelöste Salz als Octohydrat²⁾ auskrystallisirte. Etwa 2 g der Krystalle wurden im lufttrockenen Zustande oder nach kurzem Verweilen im Exsiccator in einen Platintigel eingewogen, der dann in einem kleinen elektrischen Widerstandsofen allmählich auf 400° erhitzt und auf dieser Temperatur bis zur Gewichtconstanz gehalten wurde. Die Temperaturmessung geschah durch ein Thermoelement mit auf Temperaturgrade geeichtem Millivoltmeter. Das so erhaltene Anhydrid liess man über Phosphorpentoxyd erkalten und wog dann den Tiegel in einem vorher tarirten verschlossenen Wägegglas möglichst schnell. Durch starkes, lang andauerndes Glühen auf dem Gebläse wurde schliesslich das Sulfat in Oxyd verwandelt; die Wägung muss unter denselben Vorsichtsmaassregeln geschehen, wie die des Sulfats. Dass es aber, selbst bei absolutem Ausschluss von Feuchtigkeit, sehr schwierig ist, geglühtes Thoriumoxyd zu völlig constantem Gewicht zu bringen, hat erst jüngst W. Biltz³⁾ hervorgehoben; jedoch zeigt das aus dem Sulfat gewonnene Oxyd die Eigenschaft, beim Glühen Gase zu adsorbiren, in viel geringerem Masse als das von Biltz aus dem Acetylacetonat erhaltene, da es weniger fein vertheilt ist.

¹⁾ Dass die Wägungen bei Baskerville mit 6 Decimalstellen und die ausgerechneten Aequivalente mit 3 Decimalstellen angegeben sind, zeugt von einem übertriebenen Vertrauen in die Methode.

²⁾ Die unten mitgetheilten Wasserbestimmungen lassen es als möglich erscheinen, dass unter diesen Bedingungen neben dem Octohydrat häufig auch Enneahydrat auskrystallisirte, was den Beobachtungen von Roozeboom, Zeitschr. für physikal. Chem. 5, 198 [1890], entspricht. Die Stabilitätsverhältnisse der beiden Hydrate sind bisher noch nicht mit Sicherheit bekannt.

³⁾ Ann. d. Chem. 331, 356 ff. [1904].

Diese Fehlerquelle ist daher auf unsere Bestimmungen nur von geringem Einflusse und konnte von uns um so eher vernachlässigt werden, als es sich bei unseren Versuchen natürlich nicht um Atomgewichtsbestimmungen im strengen Sinne des Wortes handelte. Im übrigen lässt sich leicht berechnen, dass bei Anwendung von 1 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ ein Fehler von 1 mg bei der Wägung des Oxyds den Werth des zu berechnenden Atomgewichts um 0.7 Einheiten verändert. — Der geschilderte Weg ist nach unseren Erfahrungen der einzig sichere zur Erlangung eines neutralen Sulfatanhydrids. Insbesondere ist Gewicht darauf zulegen, dass die schwach saure Lösung des Sulfats nicht oberhalb 40° eingedampft wird, sodass sich Tetrahydrat mit ausscheiden kann¹⁾. Letzteres enthält, wenn es aus saurer Lösung krystallisirt, stets freie Schwefelsäure, die beim Erhitzen auf 400° nur unvollkommen entweicht. Man erhält daher unter solchen Bedingungen stets zu niedrige Aequivalentgewichtswerthe. Besonders drastisch zeigte sich diese Fehlerquelle, wenn man die Sulfatlösung bei etwa 70° verdampfte, wobei sich reines Tetrahydrat ausschied.

Auf die beschriebene Weise wurde nunmehr das Aequivalent in den Chromatfraktionen I, IV und VII bestimmt. In folgender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt:

Fraction	Angew. Hydrat g	Gewog. Anhydrid g	H ₂ O pCt	Gewog. ThO ₂ g	Atomgewicht
I.	1.2463	0.9301	25.37	0.5793	232.4
I.	1.3261	0.9927	25.14	0.6184	232.5
IV.	1.3910	1.0344	25.63	0.6442	232.3
IV.	1.2543	0.9349	25.46	0.5821	232.2
VII.	0.8934	0.6680	25.23	0.4160	232.3
VII.	—	0.4296	—	0.2676	232.5

Als genauester Werth für das Atomgewicht des Thoriums wird heute der Werth 232.5 angenommen. Die mitgetheilten Bestimmungen zeigen also, dass durch die Zerlegung des Ausgangsmaterials in die 7 Chromatfraktionen eine Andeutung für die Spaltbarkeit des Thoriums nicht gewonnen werden konnte.

3. Sublimation des Thoriumchlorids im Chlorstrome.

Wir wandten uns nunmehr dem von Baskerville befolgten Verfahren zu. Dasselbe beruht auf der Zerlegung des wasserfreien Thoriumchlorids in drei Antheile von verschiedener Flüchtigkeit. Es er-

¹⁾ Der Umwandlungspunkt von Octo- resp. Ennea-Hydrat in Tetrahydrat liegt nach Roozeboom, Zeitschr. für physikal. Chem. 5, 198 [1890] bei 43° , nach Dawson und Williams, Proc. chem. Soc. 15, 211 [1899] bei 47° .

schien uns zur Erreichung dieses Zieles nicht erforderlich, die Arbeitsweise von Baskerville genau zu copiren, d. h. das Chlorid nach der veralteten und unbequemen Berzelius'schen Methode durch Glühen des mit Kohle gemischten Oxyds im Chlorstrom darzustellen. Vielmehr bedienten wir uns für diesen Zweck eines neuerdings von Maignon¹⁾ angegebenen und von uns erprobten Verfahrens, nach welchem das Oxyd in einem Gemisch von Chlorgas und Schwefelchlorürdämpfen erhitzt wird. Die von uns nach vielen Vorversuchen endgültig acceptirte Arbeitsweise sei kurz skizzirt.

Ein mit Thoriumoxyd beschicktes Porzellanschiff wurde in einem langen Porzellanrohr in einem grossen elektrischen Widerstandsofen erhitzt. Derselbe lieferte bei der zur Verfügung stehenden Stromintensität von 35–40 Amp. eine Maximaltemperatur von 1300°. Das einer Bombe entnommene Chlorgas passierte zunächst einige Waschflaschen mit Schwefelsäure, trat dann in eine doppelt tubulirte, mit Schwefelsäure beschickte Kugelvorlage ein, die durch eine kleine leuchtende Flamme erhitzt wurde und gelangte dann, mit Schwefelchlorürdämpfen beladen, in das Rohr. Dieses mündete mittels eines Vorstosses in eine zweite Vorlage, die zum Auffangen des flüchtigsten Sublimates bestimmt war.

Wir konnten bei dieser Anordnung genau dieselben Erscheinungen beobachten, die Baskerville in seiner Abhandlung beschreibt. Bei etwa 800° begannen weisse Wolken in die mit Eis gekühlte Vorlage hinein zu sublimiren und sich an deren Wandungen als feiner, gelblicher Beschlag zu condensiren (I). Ein Theil dieses leichten Sublimates wurde von dem Gasstrom in die zur Ableitung des Chlors dienenden Röhren hineingewirbelt. Bei Steigerung der Temperatur vermehrte sich dieser Antheil, wengleich die Menge des übergehenden Sublimats bei lange fortgesetztem Erhitzen abzunehmen schien. Die Temperatur wurde dann längere Zeit (1–3 Stunden) auf 1200° gehalten. Die Wandungen des Rohres waren dann mit schön krystallisirtem Chlorid (II) bedeckt und auch der Inhalt des Schiffchens war bei genügend langer Dauer der Erhitzung vollständig in Chlorid (III) übergeführt. Im allgemeinen wurden 5–10 g Thoriumoxyd verwandt; bei geringeren Mengen gelang es häufig, den gesamen Inhalt des Schiffchens zu verflüchtigen. Der im Schiffchen verbliebene Rückstand (III) wurde bei mehreren Versuchen wiederholt in Oxyd übergeführt und dieses von neuem der Sublimation unterworfen; die Erscheinungen waren jedoch bei diesen Wiederholungen qualitativ und quantitativ dieselben, wie bei der ersten Sublimation. Als Material für diese Versuche wurden zum Theil Oxyde von der Chromatfractionirung verwandt, zum Theil auch direct aus käuflichem Thoriumnitrat hergestelltes, also ungereinigtes Oxyd. —

¹⁾ Compt. rend. 138, 631 [1904].

Baskerville hat nun seine drei Chloridfraktionen verschiedenen, sehr energischen Reinigungsoperationen unterworfen, um sie von Unreinheiten, die aus der Kohle und dem Quarzrohre stammten, zu befreien. Da es sich bei der von uns gewählten Versuchsanordnung nur um Verunreinigungen durch Spuren von Schwefel, Aluminium, Kieselsäure und Alkali handeln konnte, so glaubten wir um so eher auf eine solche Nachbehandlung verzichten zu können, als die oben dargelegte, von uns zur Aequivalentgewichtsbestimmung benutzte Methode schon an und für sich eine sehr wirksame Reinigungsoperation darstellt und eine sichere Garantie für die Entfernung der genannten Verunreinigungen bietet.

Fraction I, Inhalt der Vorlage (Berzelium). Der Inhalt der Vorlage löste sich klar in Wasser. Die Lösung wurde nach Zusatz von Salzsäure mit Oxalsäure gefällt und das Oxalat zu Oxyd verglüht. Die Bestimmung des Atomgewichtes ergab:

Angewandtes Hydrat	Gewogenes Anhydrid	H ₂ O	Gewogenes ThO ₂	Atomgewicht
g	g	pCt.	g	
1.2573	0.9199	26.84	0.5730	232.5
1.0424	0.7647	26.65	0.4764	232.6

Hiernach ist also das Atomgewicht im leichtest flüchtigen Antheile, in dem Baskerville das Atomgewicht 212 fand, völlig unverändert geblieben. Wie dieser Widerspruch zu erklären ist, vermögen wir nicht zu sagen. Jedenfalls bezweifeln wir nicht, dass wir dasselbe Product in Händen gehabt haben wie Baskerville. Was die Natur dieses »weissen Dampfes« betrifft, den schon Berzelius beobachtet hat und der vorzugsweise bei Beginn der Sublimation übergeht, so scheint es, dass er viel Oxychlorid enthält; wir behalten uns vor, hierfür den analytischen Nachweis noch zu erbringen.

Fraction II, Product von mittlerer Flüchtigkeit (Neues Thorium). Das schön krystallisirte Chlorid, das sich an den Rohrwandungen abgesetzt hatte, ergab bei der Atomgewichtsbestimmung Folgendes:

Angewandtes Hydrat	Gewogenes Anhydrid	H ₂ O	Gewogenes ThO ₂	Atomgewicht
g	g	pCt.	g	
—	1.0650	—	0.6635	232.4
1.0387	0.7758	25.31	0.4834	232.7

Auch dieser Antheil, der nach Baskerville das neue, von Berzelium und Carolinium befreite Thorium vom Atomgewicht 220 enthält, zeigte also bei uns keine Aenderung im Atomgewichte.

Fraction III, Inhalt des Schiffchens (Carolinium). Die Angaben, die Baskerville über die Eigenschaften des Sublimatrückstandes macht, sind besonders bemerkenswerth. Das Atomgewicht steigt in dieser Fraction auf 255. Ausserdem soll das Oxyd, das eine grau-röthliche Färbung besitzt, in concentrirter Chlorwasserstoffsäure löslich sein, während die Oxyde des »Berzeliums« und des »neuen Thoriums« diese Eigenschaft nicht zeigen. Die röthliche Färbung eines Thoriumoxyds galt bisher im allgemeinen als ein Kennzeichen für die Gegenwart gewisser Verunreinigungen. Abgesehen hiervon kennt man eine Modification des gewöhnlichen Thoriumdioxids, das sogenannte Thoriummetaoxyd, welches dem gewöhnlichen Oxyde gegenüber unveränderte Eigenschaften zeigt, sich insbesondere durch eine röthliche Färbung auszeichnet und bei der Behandlung mit Säuren in lösliche Verbindungen übergeht, deren Natur noch strittig ist. That- sächlich erinnert Baskerville's »Caroliniumoxyd« in seinen Eigen- schaften lebhaft an das Metaoxyd, jedoch betont er ausdrücklich, es sei nicht mit diesem identisch, allerdings ohne diese Behauptung näher zu begründen. Der von uns mehrfach im Chlorstrom absublimirte Rückstand ergab, wie die beiden folgenden Bestimmungen zeigen, ebenfalls das normale Atomgewicht des Thoriums.

Angewandtes Hydrat	Gewogenes Anhydrid	H ₂ O	Gewogenes ThO ₂	Atomgewicht
g	g	pCt.	g	
1.1904	0.8824	25.87	0.5496	232.4
0.7487	0.5545	25.91	0.3454	232.4

Unsere Resultate stehen also in vollkommenem Widerspruch zu den Feststellungen von Baskerville. Hierfür wird man die etwas abweichende Versuchsanordnung, die wir gewählt haben, nicht verantwortlich machen können, denn die äusseren Erscheinungen, die wir bei der Sublimation beobachteten, waren genau dieselben, wie sie Baskerville beschreibt. Welche Ursachen dieser mangelnden Uebereinstimmung zu Grunde liegen, wird sich erst entscheiden lassen, wenn Baskerville detaillirtere Angaben über sein Material und seine Arbeitsweise veröffentlicht haben wird. Wir gehen daher vorläufig auch nicht auf die von ihm namhaft gemachten anderen Unterschiede ein, die die von ihm isolirten drei Oxyde zeigen. Nur ein Punkt muss noch kurz berührt werden. Ein fundamentales Kriterium für die elementare Natur eines Stoffes ist die individuelle selective Lichtemission seines glühenden Dampfes. Dementsprechend müssen die drei von Baskerville aus dem Thorium abgeschiedenen Compo-

menten, falls sie atomar differente Stoffe bergen, unbedingt auch Unterschiede in ihren Spectren zeigen, auch wenn sie nicht im Zustande völliger Reinheit vorliegen. Solche Unterschiede konnte Crookes bei der spectrographischen Prüfung der Baskerville'schen Chloridfractionen nicht auffinden. Da diese Frage von ganz besonderer Wichtigkeit für das ganze Problem der Spaltbarkeit des Thoriums ist, so hat es Hr. Dr. G. Eberhard vom Kgl. Astrophysikalischen Observatorium in Potsdam unternommen, sowohl die Bogenspectren der von uns erhaltenen Fractionen, als auch von Thoriumpräparaten anderer Provenienz mit den ausgezeichneten apparativen Hilfsmitteln des genannten Institutes spectrographisch festzulegen und sie auf eventuelle Unterschiede genau zu prüfen. Ueber das negative Ergebniss dieser Untersuchung wird Hr. Eberhard selbst berichten¹⁾.

Zum Schlusse möchten wir ausdrücklich betonen, dass die vorliegende Untersuchung die Frage nach der Einheitlichkeit oder Spaltbarkeit des Thoriums natürlich nicht entscheiden kann. Doch glauben wir nach den bisher bei der Trennung der seltenen Erden gemachten Erfahrungen, dass zu ihrer definitiven Lösung sich solche Methoden besser eignen werden, die das Ausgangsmaterial, falls es überhaupt zerlegbar ist, nach der Löslichkeit oder der Basizität seiner Bestandtheile zu differenzieren gestatten. Den letzteren Weg hat bereits Brauner²⁾ vor einigen Jahren beschritten, indem er das Thoriumammoniumoxalat $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{NH}_4)_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ der fractionirten hydrolytischen Zersetzung unterwarf. Die hierbei gewonnenen Resultate sprechen allerdings für die Möglichkeit einer Zerlegung des Thoriums, doch ist der vorläufigen Mittheilung Brauner's, die ungefähr eine Druckseite umfasst, leider noch keine definitive Publication gefolgt.

Berlin N., Februar 1905. Wissenschaftl.-Chem. Laboratorium.

¹⁾ Siehe die folgende Mittheilung.

²⁾ Proc. chem. Soc. 17, 67 [1901].