

Über die Darstellung des Thoriums

von

Henri Moissan und Otto Hönigschmid.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der Sorbonne in Paris.

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1906.)

Das Thorium gehört zu denjenigen Metallen, die bisher noch nicht rein, d. h. frei von Oxyd, erhalten werden konnten. Die ersten Versuche zur Darstellung dieses Metalls wurden von Berzelius,¹ dem Entdecker der Thorerde, im Jahre 1829 ange stellt. Er reduzierte die Halogenverbindungen des Thoriums mit Kalium, und zwar verwandte er sowohl Thoriumkaliumchlorid wie auch wasserfreies Thoriumchlorid selbst. Da er das Gemisch von Chlorid und Kaliummetall in einem offenen Glasrohr erhitzte, wobei die Reaktion unter Detonation erfolgte, so war es natürlich, daß er kein oxydfreies Metall erhalten konnte. Ein großer Teil desselben mußte unter diesen Versuchsbedingungen zu Oxyd verbrennen. Das so dargestellte Metall ist ein graues Pulver, das beim Pressen mit einem Achatpistill Metallglanz annimmt, unterhalb Rotglut mit lebhaftem Lichteffecte verbrennt und in konzentrierter Salzsäure leicht löslich ist.

Im Jahre 1861 nahm Chydenius² die Versuche von Berzelius von neuem auf und benützte ebenfalls Thoriumchlorid, das er mit Kalium oder Natrium reduzierte. Er erhielt ein Metallpulver, das zum Unterschiede von dem des Berzelius' in Salzsäure unlöslich war, hingegen von Salpetersäure gelöst wurde. Diese Angabe steht in schroffem Widerspruche mit den Befunden

¹ Berzelius, K. Vet. Acad. Handl., 1829, St. 1; Ann. der Phys., 16, 385.

² Chydenius, Ann. d. Phys., 119, 43; J. pr. Chem. 89, 464.

aller Forscher, die bisher über das Thoriummetall gearbeitet haben, und zwingt zu dem Schlusse, daß Chydenius kein reines Oxyd besaß, sondern von einem Gemisch verschiedener Metalloxyde ausgegangen ist.

Das bei weitem reinste Metall, das bisher überhaupt gewonnen wurde, stellte Nilson¹ im Jahre 1882 dar. Er verwandte als der erste reine Thorerde, frei von den übrigen seltenen Erden. Seine Beobachtungen gelegentlich seiner Untersuchungen über das Beryllium ließen es ihm als unmöglich erscheinen, wasserfreies Thoriumchlorid oxydfrei darzustellen, da dasselbe stets die Porzellanröhren, die zu seiner Bereitung dienen, angreift. Die Elektrolyse der Thoriumhalogenverbindungen erschien ihm unausführbar, da sich dieselben, wie schon Chydenius angibt, beim Erhitzen an der Luft zersetzen, ohne zu schmelzen.

So nahm er die Reduktion des Thoriumkaliumchlorides mit Natrium wieder auf unter Anwendung größerer Vorsichtsmaßregeln als seine Vorgänger. Das Doppelchlorid bereitete er nach einem schon von Berzelius angegebenen Verfahren. Thoriumoxydhydrat, gelöst in konzentrierter Salzsäure, wurde mit einer wässerigen Lösung von Kaliumchlorid auf dem Sandbade zur Trockene eingedampft und schließlich durch Erhitzen in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffgases von den letzten Spuren Wasser befreit. Das so erhaltene Doppelchlorid ist ein weißes Pulver, nahezu vollständig löslich in Wasser, was Nilson als einen Beweis dafür ansah, daß das Chlorid unzersetzt geblieben war. In einem mit Schraubendeckel verschließbaren Eisenzylinder brachte er zunächst eine Schicht Natriumchlorid und lagerte darüber in abwechselnden Schichten das Doppelchlorid und Natrium. Der Eisentiegel wurde sodann 15 Minuten auf Rotglut erhitzt. Nach dem Auflösen des Tiegelinhaltes in Wasser blieb das Metall als dunkelgraues glitzerndes Pulver zurück, das unter dem Mikroskope nach den Angaben Bröger's² in Form sechseitiger Lamellen erscheint, die isomorph mit dem elementaren Silicium sind.

¹ Nilson, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 1882, 2537; 1883, 153.

² Bröger, siehe Nilson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 188.

Das von Nilson bereitete Metall enthielt nach den von ihm zitierten Analysen¹ noch 19.85% Oxyd.

Zur Kritik der von Nilson angewandten Methode möchten wir nur bemerken, daß es von vorneherein ausgeschlossen ist, mit Hilfe des auf nassem Wege bereiteten Thoriumkaliumdoppelchlorides ein oxydfreies Metall darzustellen. Schon Krüss² gibt an, daß stets Oxychloride entstehen, wenn man zur Herstellung des Doppelchlorides in der von Nilson beschriebenen Weise arbeitet. Wir selbst wiederholten, uns genau an die Vorschrift haltend, die zitierten Operationen, erhielten auch ein weißes, ohne Rückstand in Wasser lösliches Pulver, das aber beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrome bis zu seinem Schmelzpunkt zum großen Teil in unlösliches Oxyd verwandelt wurde, was die Angaben von Krüss bestätigt. Diese Reaktion, die bei Rotglut im Chlorwasserstoffstrome statthat, wird natürlich um so eher beim Erhitzen des Doppelchlorides im Eisentiegel erfolgen. Die so gesammelten Erfahrungen führten uns dazu, die Reduktion des reinen, auf trockenem Wege bereiteten Thoriumchlorides zu versuchen. Dies bot den Vorteil eines von vornherein oxydfreien Ausgangsmaterials, dessen Handhabung allerdings wegen seiner starken Hygroskopizität unangenehm ist und dessen Darstellung in größeren Mengen ziemliche Schwierigkeiten bereitet.

Die angewandte Methode war folgende: Thoriumcarbid, bereitet nach den Angaben³ des einen von uns, wurde in einem Porzellanrohr im trockenen Chlorstrome erhitzt. Bei gut geregelter Gasstrome sublimierten nur geringe Mengen des gebildeten Chlorides in die luftdicht an das Rohr angeschlossene Glasvorlage, während der größte Teil desselben sich in den kälteren Partien des Rohres selbst kondensierte. Das so bereitete Chlorid wurde nochmals im Wasserstoffstrome sublimiert, da es hiebei zum größten Teil in Form derber Kristalle erhalten werden konnte, was bei seiner Darstellung im Chlorstrome nicht immer zu erzielen war. Andererseits war es wesentlich, allzu feine

¹ Nilson, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 1883, 153.

² Krüss, Z. f. anorg. Ch., 14, 361.

³ Moissan und Etard, C. r., 122, 573.

Verteilung und somit Vergrößerung der Oberfläche der ohnedies äußerst hygroskopischen Substanz zu vermeiden.

Die Analyse dieses Chlorides ergab:

3·4773 g ThCl_4 , gelöst in 300 cm^3 Wasser, hinterließen einen unlöslichen Rückstand von 0·0288 g, entsprechend 0·82%. 35 cm^3 dieser Lösung gaben 0·6080 g AgCl und 0·3318 g ThO_2 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für ThCl_4
Th	62·89	62·09
Cl	37·04	37·91

Dieses Chlorid, das also nur 0·8% ThO_2 enthielt, reduzierten wir mit Natrium. Wir bedienten uns gleich Nilson eines mit Schraubendeckel verschließbaren Eisentiegels, in welchen wir das Thoriumchlorid in abwechselnden Schichten mit Natriumchlorid und metallischem Natrium einfüllten. Wir verwandten einen großen Überschuß an Natrium, und zwar etwa das Zehnfache der von der Theorie verlangten Menge. Hiezu veranlaßte uns die Hoffnung, daß sich das Thorium im Natrium auflösen und beim Abkühlen kristallisieren würde. Der dicht verschlossene Tiegel würde in einen bereits angeheizten Kohlenofen gebracht und darin zirka 15 Minuten belassen. Beim Öffnen des erkalteten Tiegels fand sich das Natrium als aufschwimmende Schicht vor. Gelöst in Alkohol, hinterließ es nur Spuren von Thoriummetall, was darauf hinweist, daß dasselbe in Natrium ganz unlöslich oder nur spurenweise löslich ist. Die Salzschmelze selbst wurde in Wasser gelöst, nachdem zuvor mit Alkohol die geringen Mengen Natrium entfernt worden waren, die sich noch verstreut in der Masse voranden.

Das erhaltene Metall war natürlich pulverförmig, keine Spur von Schmelzung zeigend. Unter dem Mikroskope waren deutlich zwischen den glänzenden Metallkörnern durchsichtige Partikel von Oxyd zu erkennen. Beim Auflösen des Metalls in konzentrierter Salzsäure blieb ein dunkelgrauer, pulverförmiger Rückstand, der sich auf Zusatz von einigen Tropfen

konzentrierter Salpetersäure sofort gelblichweiß färbte und, wie durch eine Analyse bestätigt wurde, aus Thoriumoxyd bestand.

Zur Analyse wurde das Metallpulver mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt und, sobald die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure hinzugefügt und mit Wasser verdünnt. Das unlösliche Oxyd wurde abfiltriert und in der Lösung das Thorium mit Oxalsäure gefällt und nach Kalzination des Oxalates als Oxyd gewogen.

Eine der besten Metallproben ergab folgendes Analysenergebnis:

0·3313 g Metall gaben 0·0503 g Oxyd, unlöslich in Königswasser, und nach Kalzination des Oxalates 0·3193 g ThO_2 .

In 100 Teilen:

Th	84·67
ThO_2	15·2

Das Metall und sein Oxyd sind stets innig gemengt und eine mechanische Trennung derselben durch Schlemmen ist unmöglich, da ihre spezifischen Gewichte, wie schon aus Nilson's Angaben hervorgeht, sehr hoch und überdies voneinander sehr wenig verschieden sind. Eine mikroskopische Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes zeigt auch, daß das Metall zum Teil äußerlich oxydiert ist, wodurch eben seine Auflösung in Säuren erschwert wird.

Die Ursache der Bildung des Oxydes ist offenbar darin zu suchen, daß das stark hygroskopische Chlorid während des Einfüllens in den Tiegel, so rasch dasselbe auch erfolge, doch Wasser anzieht, welches sich beim Erhitzen mit dem Chlorid zu Thoriumoxyd und Salzsäure umsetzt. Weiters kam noch dazu die schädliche Einwirkung der im Tiegel vorhandenen und beim Abkühlen in denselben eintretenden Luft.

Wir hofften diese Fehlerquellen dadurch auszuschalten, daß wir das Thoriumchlorid im Vakuum sublimierten und auch die Reduktion im luftleeren Raum vornahmen.

Vorversuche hatten uns gelehrt, daß die Reduktion unter diesen Bedingungen ohne jegliche Feuererscheinung verlaufe,

die Berzelius bei seinen Experimenten beobachtet hatte, und daß die Reaktion schon bei einer weit unterhalb Rotglut liegenden Temperatur einsetze.

Wir operierten deshalb in Glasröhren, und zwar in folgender Weise. In ein einseitig geschlossenes und im stumpfen Winkel gekrümmtes Jenenserrohr wurde das im Wasserstoffstrom sublimierte Thoriumchlorid eingefüllt und in den oberen Teil des Rohres frisch geschmolzenes Natrium gebracht. Das Rohr wurde mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden und luftleer gemacht. Hierauf wurde es in einem Mermetofen zur Rotglut erhitzt, wobei das Chlorid rasch sublimierte und sich in Form einer kompakten Kristallmasse in den kälteren Partien des Rohres kondensierte. Während der Sublimation entwickelte sich stets Siliciumchlorid in reichlichen Mengen, ein Zeichen dafür, daß das Thoriumchlorid bei Rotglut sich mit der Kieselsäure des Glases umsetzte. Das sublimierte Chlorid war vollkommen rein, d. h. frei von Oxyd, wie folgende Analyse zeigt:

0·4436 g ThCl_4 gaben 0·3132 g ThO_2 und 0·6858 g AgCl .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für ThCl_4
Th.....	62·04	62·12
Cl.....	38·02	37·88

Es hinterblieb nach der Operation stets ein unsublimierbarer Rückstand, der größtenteils in Wasser löslich war und wechselnde Mengen Chlorid enthielt. Nach dem Abkühlen wurde das Natrium gegen das Chlorid hinuntergeschmolzen und das Gemisch beider zur Reaktionstemperatur erhitzt. Neuerliche Entwicklung von Siliciumchlorid bewies, daß auch bei dieser Operation das Glas angegriffen wurde, was natürlich Bildung von Thoriumoxyd zur Folge hatte. Alle nach dieser Methode dargestellten Metallproben enthielten auch wechselnde Mengen Oxyd, wie folgende Analysen zeigen:

I. 0·3406 g Metall gaben 0·0254 g ThO_2 , unlöslich in Königswasser, und nach Kalzination des Oxalates 0·3600 g ThO_2 .

- II. 0·3813 g Metall gaben 0·0195 g ThO₂, unlöslich in Königswasser, und nach Kalzination des Oxalates 0·4150 g ThO₂.
 III. 0·3992 g Metall gaben 0·0123 g ThO₂, unlöslich in Königswasser.

In 100 Teilen:

	I.	II.	III.
Th	92·89	95·6	—
ThO ₂	7·45	5·1	3·08

Das beste Metall enthielt also noch immer 3% Oxyd.

Die Eigenschaften des oxydhaltigen Metalls wurden schon von Nilson beschrieben und wir möchten nur hinzufügen, daß es sich schon beim Verreiben in der Reibschale von selbst entzündet, was überdies auch bisweilen eintritt, wenn man es bei 120° an der Luft trocknet. Wir haben es deshalb auch stets mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° im Wasserstoffstrome getrocknet.

Das im Vakuum dargestellte Metall bildet oft sehr glänzende Krusten, die direkt als kristallinische Aggregate erscheinen.

Daß der in Königswasser unlösliche Rückstand wirklich nur aus Thoriumoxyd besteht, wurde durch eine Analyse bestätigt.

0·0409 g dieses Rückstandes wurden in heißer konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung des Sulfates mit Oxalsäure gefällt, das Oxalat in Ammoniumoxalat gelöst und von neuem mit Salpetersäure gefällt. Es gab nach dem Glühen 0·0408 g ThO₂.

Das Studium der von Berzelius und Nilson angegebenen Methoden zur Darstellung des Thoriums sowie unsere eigenen Untersuchungen ließen es uns als unmöglich erscheinen, durch Reduktion des Thoriumchlorides mit Natrium oxydfreies Metall zu gewinnen, wie immer die Versuchsbedingungen seien.

Man erhält immer das Metall gemischt mit Oxyd, dessen Gehalt bis auf 3% erniedrigt werden konnte.

Wir wandten uns nunmehr dem Studium der bisher noch nicht ausgeführten Elektrolyse des geschmolzenen Thoriumchlorides zu.

Das Thoriumchlorid kann an der Luft nicht geschmolzen werden, da es sich schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur zersetzt. Hingegen schmilzt es leicht ohne Zersetzung im Vakuum. Von dieser Eigenschaft machten wir Gebrauch, um einen relativ leicht schmelzbaren Elektrolyten zu bereiten, bestehend aus einem Gemisch von Thoriumchlorid und Kaliumchlorid.

Thoriumchlorid wurde, wie schon oben beschrieben, in einem Jenenserrohr sublimiert und die Erhitzung so geleitet, daß das zugeschmolzene Ende des Glasrohres durch den Luftdruck eingedrückt und so der unsublimierbare Rückstand von dem reinen Chlorid abgeschlossen wurde. Sodann ließ man durch die Pumpe trockene Kohlensäure in das Rohr eintreten, öffnete dasselbe und füllte die der Formel $\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ entsprechende Menge frisch geschmolzenes Kaliumchlorid ein. Nachdem es von neuem mit der Pumpe verbunden und evakuiert worden war, wurde das Rohr nunmehr bis zum Schmelzen des Chloridgemisches erhitzt.

Dieses geschmolzene Doppelchlorid, welches sich beim Aufschneiden des Rohres leicht ablöste, diente uns als Elektrolyt. Sein Schmelzpunkt konnte noch dadurch herabgedrückt werden, daß man statt des Kaliumchlorides allein ein Gemisch von Kalium- und Natriumchlorid verwandte.

Als Elektrolysengefäß benützten wir Porzellantiegel, was natürlich den Nachteil hatte, daß dieselben bei der noch immer hohen Schmelztemperatur des Elektrolyten, zirka 600° , angegriffen wurden.

Als Elektroden dienten dünne Graphitstäbe und als Heizquelle zum Schmelzen des Elektrolyten ein elektrischer Widerstandsofen. Sobald der Strom den Elektrolyten passierte, war eine äußere Erhitzung nicht mehr nötig, da die Schmelze dann durch den Elektrolysenstrom selbst flüssig erhalten wurde.

Um so weit als möglich eine Zersetzung des Elektrolyten durch den Luftsauerstoff zu verhindern, wurde der Tiegel mit einem Deckel verschlossen, der Öffnungen für die Elektroden und ein Gaszuleitungsrohr besaß, durch welches letzteres ein Strom trockenen und absolut sauerstofffreien Stickstoffs über die Schmelze geleitet wurde.

Elektrolysiert wurde mit einem Strome von zirka 3·5 Am-père und 110 Volt.

Nach $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{3}{4}$ -stündiger Dauer wurde die Elektrolyse unterbrochen, da sonst der Tiegel allzu stark angegriffen wurde.

Beim Auflösen der Schmelze in Wasser fand sich das Metall in Form mehr oder minder gut ausgebildeter zusammen-gewachsener Kristalle als dicker Beschlag an der Kathode vor. Die wässrige Lösung war stets stark getrübt und bei ruhigem Stehen derselben setzte sich eine beträchtliche Menge Oxyd ab.

Das Metall wurde durch Dekantieren so gut wie möglich von beigemischtem Oxyde befreit, immerhin aber blieb welches zurück, wie sich beim Lösen in Salzsäure zeigte, obwohl die mikroskopische Untersuchung kein Oxyd mehr erkennen ließ. Offenbar war es zwischen den Kristallen eingeschlossen und zeigte sich auch bei der Auflösung erst, wenn der Zusammenhalt der Kristalle aufgehoben wurde.

Die Ursachen der Oxydbildung waren unschwer zu erkennen. Einerseits wird das Glasrohr beim Zusammen-schmelzen des Thoriumchlorides mit Kaliumchlorid angegriffen, worauf auch die Entwicklung von Siliciumchlorid während der Operation hindeutet, desgleichen auch die Porzellantiegel während der Elektrolyse und schließlich war es bei der gewählten Versuchsanordnung nicht möglich, vollständig den Luftzutritt zu dem feuerflüssigen Elektrolyten zu verhindern.

Die erste und die letzte Fehlerquelle konnten wir durch Änderung unserer Versuchsanordnung ausschalten, hingegen schlugen alle Versuche fehl, Elektrolysengefäße aus anderem Material als aus Porzellan zu verwenden. Platintiegel werden natürlich durch das an der Anode sich entwickelnde Chlor angegriffen, desgleichen Nickeltiegel.

Wir zogen es deshalb vor, weiterhin in Porzellangefäßen zu arbeiten, unser Hauptaugenmerk darauf richtend, erstens einen von vornherein oxydfreien Elektrolyten anzuwenden, zweitens durch Abkürzung der Elektrolysendauer möglichst die Umsetzung des Thoriumchlorides mit der Kieselsäure des Glases hintanzuhalten und drittens in einer absolut sauerstoff-freien Atmosphäre zu arbeiten.

Dabei leitete uns immer die Hoffnung, daß es vielleicht gelingen werde, das Metall in größeren und losen Kristallen zu erhalten.

Oxydfreien Elektrolyten bereiteten wir in folgender Weise. In das Jenenserrohr, welches das zu sublimierende Thoriumchlorid enthielt, wurde eine Röhre, gebildet aus einem zusammengerollten Platinblech, derart hineingeschoben, daß das Chlorid hineinsublimieren mußte. Das Glasrohr selbst wurde in ein Porzellanrohr eingekittet, welches evakuiert werden konnte. So wurde verhindert, daß das Glasrohr durch den Luftdruck eingedrückt werde. Nach dem Erkalten wurde das Platinrohr herausgezogen und beim Aufrollen desselben löste sich das reine Chlorid in Form eines kompakten Zylinders ab. Dieser wurde rasch in einem Platinschiffchen mit frisch geschmolzenem Kaliumnatriumchlorid überdeckt, in das Porzellanrohr eingeschoben, letzteres luftleer gepumpt und zum Schmelzen des Chloridgemisches erhitzt. Das geschmolzene Produkt sprang nach dem Abkühlen leicht von den Wandungen des Schiffchens ab. In dieser Weise wurde möglichst Wasseranziehung durch das hygroskopische Chlorid vermieden.

Um nun in sauerstofffreier Atmosphäre arbeiten zu können, verwandten wir als Elektrolysengefäße statt Tiegel U-Röhren aus Berliner Porzellan. Die beiden Schenkel des Rohres wurden durch Korkstopfen verschlossen, welche drei Bohrungen besaßen: eine Bohrung in der Mitte, bestimmt zur Aufnahme der Graphitelektrode, und seitlich derselben je eine für das Gaszuleitungs- und für das Gasableitungsrohr. Als indifferentes Gas diente reiner Stickstoff, der durch Waschen mit Chromchlorürlösung von den letzten Spuren Sauerstoff befreit wurde. Um ein Anbrennen der Korkstopfen zu vermeiden, wurden die Enden des Porzellanrohres mit von Wasser durchflossenen Bleirohren umwickelt.

Trotzdem die Dauer der Elektrolyse auf 20 Minuten beschränkt wurde, waren die U-Röhren im Inneren stärker angegriffen als die Tiegel bei doppelt so langer Inanspruchnahme. Dies erklärt sich daraus, daß infolge des größeren Abstandes der Elektroden der Widerstand größer und infolgedessen auch die Temperatur höher war.

Doch gelang es immerhin, den Oxydgehalt des Metalles bis auf 5% herabzudrücken, wie folgende Analysen zeigen.

- I. 0·3478 g Metall gaben 0·0494 g ThO₂, unlöslich in Königswasser, und nach Kalzination des Oxalates 0·3385 g ThO₂.
- II. 0·3987 g Metall gaben 0·0315 g ThO₂, unlöslich in Königswasser, und nach Kalzination des Oxalates 0·4197 g ThO₂.
- III. 0·3564 g Metall gaben 0·0183 g ThO₂, unlöslich in Königswasser, und nach Kalzination des Oxalates 0·3870 g ThO₂.

In 100 Teilen:

	I.	II.	III.
Th	85·5	92·5	95·4
ThO ₂	14·2	7·9	5·1

Dieses Metall zeigt unter dem Mikroskope keine Spur von Oxydation, erscheint vielmehr sehr glänzend in oft sehr deutlichen, offenbar hexagonalen zusammengewachsenen Kristallen. Es ist viel leichter angreifbar durch Salzsäure als das durch Reduktion mit Natrium bereitete.

Der Mißerfolg unserer Bemühungen, reines Thoriummetall durch Reduktion oder Elektrolyse seines Chlorides darzustellen, veranlaßte uns, zu versuchen, das oxydhaltige Metall durch Umschmelzen zu reinigen.

Gelegentlich einer Elektrolyse, bei welcher sich ein Lichtbogen zwischen der Anode und dem die Kathode umhüllenden Metall gebildet hatte, fanden wir beim Auflösen der Schmelze Metallkügelchen, die vollkommen geschmolzen waren und sich mit einem Hammer platt klopfen ließen. Sie besaßen nahezu silberweiße Farbe und lösten sich vollkommen in Salzsäure auf ohne Hinterlassung von Oxyd. Die Lösung gab alle charakteristischen Reaktionen des Thoriums.

Diese Beobachtung ließ uns vermuten, daß die Schmelztemperatur des Thoriums nicht allzu hoch sein werde, und wir untersuchten zunächst, ob sie mittels eines elektrischen Widerstandsofens erreichbar sei. Deshalb wurde das zu Pastillen gepreßte Metall in einem Magnesiaschiffchen in ein Berliner Porzellanrohr gebracht und letzteres mittels einer Quecksilberluftpumpe evakuiert und sodann im elektrischen Ofen

von Heraeus erhitzt. Die Temperatur wurde mittels eines Thermoelementes gemessen, dessen Lötstelle sich in der Nähe des Schiffchens befand. Das eine Ende des Porzellanrohres war mit einer aufgekitteten Glasscheibe verschlossen, wodurch es möglich war, das Thorium während der Operation zu beobachten. Gegen 1440° begann das Porzellanrohr sich abzuplatten, womit der Versuch ein Ende fand, ohne daß auch nur die geringste Veränderung der Metallpastillen zu beobachten gewesen wäre. Der Schmelzpunkt des Thoriums liegt also oberhalb 1440° .

Nunmehr versuchten wir ihn mit Hilfe des elektrischen Flammenbogenofens zu erreichen. Da in diesem Falle ein Arbeiten im Vakuum nicht möglich war, so suchten wir das Metall dadurch vor Verbrennung zu schützen, daß wir es mit festgepreßtem Thoriumoxyd umgaben. Ein kleiner Kohlentiegel wurde mit Oxyd angefüllt, dieses festgestampft und sodann in der Mitte des so erhaltenen Oxydblockes eine Höhlung ausgebohrt, welche zur Aufnahme der Metallpastille bestimmt war. Der Tiegel war überdies noch während der Erhitzung mit einem dichtschießenden Deckel verschlossen. Die Stromstärke wurde während zwei Minuten allmählich bis auf 400 Ampère bei 100 Volt gesteigert. Nach dem Abkühlen fanden wir die Oxydhülle stark zusammengebacken und zum Teil karburiert, ähnlich so auch das Metall, von dem ein Teil verdampft war. Doch stießen wir beim Zerreiben des Oxyds auf einige Metallkügelchen, bestehend aus vollständig geschmolzenem Thorium, welche ohne Rückstand in Salzsäure löslich waren und in Bezug auf Aussehen und Duktilität den bei der Elektrolyse erhaltenen glichen.

Wir beabsichtigen, diese Schmelzversuche unter veränderten Bedingungen fortzusetzen, sind aber durch die Abreise des einen von uns genötigt, die bis heute erhaltenen Resultate zu publizieren.
