

Halogenide des zwei- und dreiwertigen Thoriums.

Von

E. Hayek, Th. Rehner und A. Frank.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 19. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1951.)

Bis vor kurzem waren vom Thorium nur Verbindungen der vierten Wertigkeitsstufe bekannt. Das Interesse an der Existenz und an den Eigenschaften besonders des dreiwertigen Thoriums wuchs im Zusammenhang mit der Entdeckung der Transurane und der Frage ihrer Einordnung in das Periodensystem.

Als erste haben wir¹ über dreiwertiges Thorium, und zwar über die Darstellung des ThJ_3 kurz berichtet. Zwei Wochen nach Erscheinen unserer Publikation haben *Anderson* und *D'Eye* anlässlich eines Symposiums in Oxford über ThJ_3 und ThJ_2 referiert, ihre Ergebnisse wurden Ende 1949 publiziert². Wir konnten bis Mai 1949 auch ThBr_3 , ThBr_2 und ThCl_3 darstellen³. Der Abschluß unserer Untersuchungen wurde durch Mängel apparativer Hilfsmittel verzögert, jetzt kann ausführlicher über die genannten Verbindungen und ThCl_2 berichtet werden, welche experimentell zum Teil schwierig zugänglich sind.

A. Ausgangsmaterial und Nebenreaktionen.

1. Thorium.

Thormetall ist wegen seiner großen Sauerstoffaffinität sehr schwer oxydfrei erhältlich. Die beste Methode der Darstellung, die thermische Zersetzung des Jodids nach *van Arkel*⁴ war uns vor allem mangels entsprechenden Glases nicht zugänglich. Die anderen Methoden liefern im

¹ E. Hayek und Th. Rehner, Exper. 5, 114 (1949).

² J. S. Anderson und R. W. M. D'Eye, J. chem. Soc. London 1949, Suppl. 244.

³ Vortragsreferat, Chemikertagung Linz, Österr. Chemiker-Ztg. 50, 161 (1949).

⁴ A. E. van Arkel und J. H. de Boer, Z. anorg. allg. Chem. 148, 345 (1926).

Labormaßstab ausgeführt kein so reines Metall wie es für einen Teil der Umsetzungen notwendig war. Wir waren in dieser Hinsicht auf Handelsprodukte unbekannter Herstellungsweise angewiesen.

Für die Bestimmung des Gehaltes der Proben an freiem Metall ist die sich zunächst anbietende Methode des Verglühens zu ThO_2 zu ungenau, da sie wegen des hohen Äquivalentgewichtes des Th schon bei Verunreinigung mit geringen Mengen Eisen usw. stark verfälschte Resultate gibt. Die Methode der Entwicklung von Wasserstoff⁵ zeigte, daß nicht alle Präparate sich in Salzsäure bis zu farblosen oder gelblichen Rückständen lösen, sondern manche dunkel, also anscheinend metallhaltig bleiben und erst durch Salpetersäure aufgehellt werden. Diese Analysen geben dementsprechend zu geringe Wasserstoffwerte. Der dunkle Rückstand dürfte, in Übereinstimmung mit Beobachtungen von *Burgers*⁶ in anderem Zusammenhang, als Mischkristalle oder besser als Th-O-Mischphase anzusehen sein. Hierfür spricht, daß mikroskopisch in einigen selbst hergestellten Thoriumproben, welche sich hell lösten, ThO_2 als kubische Kristalle feststellbar war, während andere mit starkem dunklem Löserrückstand dies nicht erkennen ließen.

Diese Tatsache stört nicht die Oxalatfällung nach *Moissan* und *Hönigschmid*⁷, nach der in HCl und HNO_3 gelöst werden kann. *Wartenberg*⁸ bemängelt an dieser, daß der Rückstand von ThO_2 sich beim Auswaschen kolloid löst. Wir konnten dies jedoch bei Verwendung von Salzsäure 1 : 1 vermeiden. Das reinste Metall, welches uns zur Verfügung stand und praktisch nur noch Sauerstoff als ThO_2 bzw. Mischphase enthielt, ergab dementsprechend gute Übereinstimmung des Glühwertes (95,05%) mit dem Oxalatwert (95,13%), während der Wasserstoffwert infolge unvollständigen Lösens zu tief ausfiel (91,32%).

Da sich die Ergebnisse der Oxalatmethode sehr gut mit der Umsetzbarkeit des Metalles mit den Halogeniden deckte, wurde sie als Grundlage für alle Einwaagenberechnungen verwendet.

2. ThJ_4 .

Die Darstellung erfolgte im wesentlichen nach *de Boer* und *Fast*⁹ durch Synthese aus den Elementen im Vakuum, wobei wegen der hohen thermischen und chemischen Beanspruchung Supremaxglas vorzuziehen ist. Aus diesem kann das ThJ_4 durch Vakuumdestillation bei 650° vom ThOJ_2 (s. unten) getrennt werden.

⁵ O. Ruff und H. Brintzinger, Z. anorg. allg. Chem. **129**, 267 (1923).

⁶ W. G. Burgers und J. A. M. van Liempt, Z. anorg. allg. Chem. **193**, 144 (1930).

⁷ H. Moissan und O. Hönigschmid, Mh. Chem. **27**, 685 (1906).

⁸ H. v. Wartenberg, Z. Elektrochem. **15**, 866 (1909).

⁹ J. H. de Boer und D. Fast, Z. anorg. allg. Chem. **187**, 193 (1930).

Das ThJ_4 (Schmp. 566° , Sdp. 837°)¹⁰ wird so in Form großer gelber Blättchen erhalten, die Schmelze ist braunrot. Die extreme Blättchenform weist auf ein Schichtengitter hin. Hierfür spricht auch eine sehr intensive gelbe Fluoreszenz bei UV-Bestrahlung, welche nach *Kutzelnigg*¹¹ häufig bei Schichtengittern zu finden ist. Sie kann zum Nachweis des Tetrajodids in Gemengen dienen.

Es wurde auch das bisher nicht bekannte Verhalten des ThJ_4 gegen verschiedene organische Lösungsmittel untersucht. Das Lösen in Äthanol erfolgt, wie bei Wasser, unter Zischen und starker Wärmeentwicklung, die zunächst farblose Lösung ist gegen Luftoxydation empfindlicher als die wäßrige. Eindampfen ergibt einen Sirup, der nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Aceton löst in gleicher Weise. In reinstem, trockenem Äther, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ist ThJ_4 in Kälte und Wärme unlöslich.

Unsere zahlreichen Versuche unter den verschiedensten Bedingungen bei sorgfältigstem Ausschluß von Feuchtigkeit Röntgendiagramme nach der Pulvermethode von ThJ_4 und von den Subjodiden zu erhalten, führten zu keinem Erfolg. Da wir von ThCl_4 ein Diagramm erhalten konnten, muß eine besondere Empfindlichkeit der Jodide gegen chemische Wirkung der Röntgenstrahlen bestehen, die sich auch durch Braunfärbung des ThJ_4 -Präparats anzeigt. *Anderson* und *D'Eye*² konnten zwar von Subjodiden Diagramme erhalten. Ihre unvollständigen Angaben deuten jedoch darauf hin, daß sie ebenfalls mit Schwierigkeiten zu kämpfen hatten.

3. Glasreaktion zu ThOJ_2 und SiJ_4 .

Die Reaktion von Thorhalogeniden mit SiO_2 wurde schon beobachtet: Nach *Wartenberg*¹² „frißt ThCl_4 bei 750° Porzellan auf“, nach *Hönigschmid*¹³ greift ThBr_4 bei 1000° Quarz stark an, nicht bei 800° . *Fischer*¹⁰ bemerkt zwar, daß der Angriff des ThJ_4 auf Glas bei seinen Dampfdruckbestimmungen sich in mäßigen Grenzen hält, verwendet aber doch Quarz und erwähnt ein bei 1000° flüchtiges Produkt, in welchem er ein Oxyjodid vermutet. Ein solches ist bisher noch nicht genauer beschrieben worden, während ThOCl_2 und ThOBr_2 besser bekannt sind. Wir konnten die Bildung des ThOJ_2 in erheblichem Ausmaß bestätigen und auch einige seiner Eigenschaften festlegen.

Wir erhielten als Destillationsrückstand der ThJ_4 -Darstellung ein dunkles Produkt, welches sich in Wasser bis auf einige schwarze Flocken (ThSi_2 oder Si, vgl. unten) ohne Gasentwicklung farblos löste und $\text{Th} : \text{J}$ im Atomverhältnis 1 : 2 enthielt. Andererseits enthielt ein bei 700° über-

¹⁰ *W. Fischer*, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 161 (1940).

¹¹ *A. Kutzelnigg*, Angew. Chem. **49**, 267 (1936).

¹² *H. Wartenberg*, Z. Elektrochem. **15**, 866 (1909).

¹³ *O. Hönigschmid*, Z. Elektrochem. **22**, 19 (1916).

destilliertes ThJ_4 einen wesentlichen Jodüberschuß. Aus diesem ThJ_4 konnten bei 400° 11 Gew.-% SiJ_4 abdestilliert werden (Sdp. 290°). Es hatte also Reaktion des Glases mit ThJ_4 stattgefunden, wobei

1. a) $\text{ThJ}_4 + \text{SiO}_2 = \text{ThO}_2 + \text{SiJ}_4$ mit
- b) $\text{ThJ}_4 + \text{ThO}_2 = 2 \text{ThOJ}_2$ bzw. wahrscheinlicher
2. $2 \text{ThJ}_4 + \text{SiO}_2 = 2 \text{ThOJ}_2 + \text{SiJ}_4$ in Frage kommt.

Wir versuchten Reindarstellung von ThOJ_2 nach 1 b und auch aus $\text{Th} + 2 \text{J}_2 + \text{ThO}_2$, jedoch zeigte sich, daß stets etwas ThO_2 als unlösliches Produkt zurückblieb, ohne daß das in äquivalenter Menge zugesetzte ThJ_4 abdestilliert wäre. Anscheinend findet auch eine Nebenreaktion mit den Metalloxyden des Glases z. B. nach $\text{ThJ}_4 + 2 \text{K}_2\text{O} = \text{ThO}_2 + 4 \text{KJ}$ statt. Um diese möglichst auszuschließen und um einen vollständigen Verbrauch des ThO_2 zu erzielen, wurde die Reaktion von ThO_2 mit ThJ_4 im Verhältnis 1 : 3 bei 600° untersucht und so eine asbestartige, von adsorbiertem Jod etwas graue Masse gebildet, welche kein gelbes ThJ_4 mehr erkennen ließ und sich in Wasser unter Zischen klar löste. Es hatte also das ganze ThO_2 reagiert. Durch andauerndes Erhitzen (64 Stdn. bei 570°) wurde das überschüssige ThJ_4 abdestilliert. Das Präparat wies nun $\text{Th} : \text{J}$ im Verhältnis 1 : 2,06 auf. Es enthielt wohl etwas KJ aus der oben beschriebenen Reaktion mit dem Glas.

Das reine ThOJ_2 stellt eine weiße voluminöse, sehr hygroskopische Masse dar, in Wasser unter starker Wärmetönung leicht löslich, ebenfalls leicht löslich in Alkohol und Aceton, besonders in der Wärme. Die Lösungen sind sehr oxydabel, besonders die letzteren färben sich rasch braun. Das ThOJ_2 ist zwar stabiler als ThOBr_2 , aber bei höheren Temperaturen nicht unzersetzt flüchtig, so daß eine Reinigung durch Sublimation nicht möglich ist. Bereits bei 800° ist ein ThJ_4 -Sublimat bemerkbar, bei 1000° geht die Zersetzung nach $2 \text{ThOJ}_2 = \text{ThJ}_4 + \text{ThO}_2$ bereits rasch vor sich. Lediglich bei der ThJ_4 -Darstellung beobachtet man in den heißeren Zonen das Auftreten einer geringen Menge farbloser, verfilzter feiner Nadeln. Dies ist durch das Mitreißen von ThOJ_2 durch das ThJ_4 und fraktionierte Kondensation der Dämpfe erklärlich.

4. Reduzierende Glasreaktion zu ThSi_2 und Si .

Außer der oben beschriebenen Nebenreaktion des ThJ_4 mit dem Glas trat bei Umsetzungen mit Th-Metall auch noch ein gleichmäßiger schwarzer Wandbelag auf, der vor allem durch seine dunkle Farbe stört. Er läßt sich aus dem Einschmelzrohr meist durch Wasser abheben, ist auch luftbeständig und in dünnen Schichten braun durchscheinend. Es ließ sich darin qualitativ Th und Si nachweisen und die sonstigen Eigenschaften, insbesondere die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Laugen stimmen im wesentlichen mit den Angaben von *Hönigschmid*¹⁴ für ThSi_2 überein, nur scheint die noch geringere Reaktion

¹⁴ O. *Hönigschmid*, Mh. Chem. 27, 207 (1906).

mit Säuren durch einen höheren Gehalt an Si oder SiO_2 , eventuell durch Zersetzung von intermediär gebildetem SiO , bewirkt zu sein.

Zur Erklärung der Entstehung ist die Gleichmäßigkeit des Wandbelages zu berücksichtigen, welcher nur bei Reaktion eines Gases mit der Wand verständlich ist, sowie die Tatsache, daß er nur bei Reduktionsprozessen, sobald Subhalogenid gebildet ist, auftritt. Man wird also in erster Linie flüchtiges Subhalogenid dafür verantwortlich machen müssen. Ob dieses mit der Glaswand selbst oder an dieser mit gasförmigem SiJ_4 reagiert, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden.

Der schwarze Wandbelag nimmt auch bei langdauernden Reaktionen niemals größere Dicke an. Die auf diese Weise dem gewünschten Umsatz entzogene Thoriummenge ist von der gebotenen Glasoberfläche abhängig. Sie wird also, wie auch die Oxyjodidbildung, durch Kleinhalten der Reaktionsgefäße zurückgedrängt, ferner durch möglichst niedere Reaktionstemperatur und kurze Erhitzungsdauer. Allerdings ist die Schicht so dünn, daß sie meist kaum wägbare Mengen umfaßt und daher im allgemeinen nur das Aussehen und kaum die Zusammensetzung der Präparate beeinflußt.

5. ThBr_4 und ThCl_4 .

Kleine Mengen zu Vergleichszwecken benötigten Thoriumtetrabromids (Schmp. 679° , Sdp. 857° nach *Fischer* l. c.) wurden durch Umsetzung von Th-Metall mit Silberbromid im Vak. und Sublimieren des ThBr_4 an kältere Rohrstellen bei 700° relativ einfach und sehr rein dargestellt.

Für die Darstellung des ThCl_4 (Schmp. 770° , Sdp. 921° nach *Fischer* l. c.) aus ThO_2 erwies sich die Methode von *Bourion*¹⁵, nach welcher mit S_2Cl_2 chloriert wird, als zweckmäßig bei anschließender Sublimation.

B. Subhalogenide.

1. ThJ_3 .

Es wurde zuerst in Anlehnung an bekannte Methoden der Herstellung niederer Halogenide von Metallen der Gruppe 4 a versucht, Reduktion von ThJ_4 mit Aluminium unter Verwendung von AlJ_3 als Flußmittel zu erreichen. Es konnte aber auf diese Weise im Einschmelzrohr auch bei 600° keine Reaktion erreicht werden. Ebenso schlugen Versuche mit Th-Metall in AlJ_3 zu reduzieren, fehl. Reaktion wurde in AlJ_3 erst erzielt durch stufenweise Umsetzung der Elemente im Atomverhältnis 1 : 3 zu ThJ_4 bei 250° und darauffolgende Reduktion dieses Jodids durch das überschüssige Metall bei 500° . Zweckmäßiger erwies sich dann, das AlJ_3 wegzulassen.

¹⁵ *F. Bourion*, C. R. Acad. Sci. Paris **148**, 171 (1909).

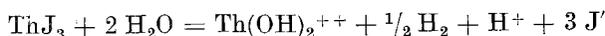
Folgende Herstellungsweise ergab die günstigen Resultate:

Ein Rohr aus widerstandsfähigem Glas von 10 mm l. W. und 10 cm Länge setzt sich auf der einen Seite über eine Verengung *A* in eine Olive, auf der anderen Seite über eine Verengung *B* in eine Kugel von 2 cm Durchmesser und dann eine ausgezogene Spitze fort. Es wird sorgfältig ausgeheizt. Dann kommt in die Kugel reinstes, trockenes Jod, in das Rohr Thoriummetall im Atomverhältnis Th : J 1 : 3, bezogen auf den Metallgehalt des Th. Die Kugel wird auf 0° gekühlt, das Rohr auf 0,1 mm Hg evakuiert und dann bei *A* abgeschmolzen. Der Rohrteil mit dem Thorium wird auf 400° erhitzt, dann das Jod langsam mit einer Flamme hineinsublimiert, und zwar so, daß die Kugel immer nur schwach violett erscheint, um heftige Reaktion zu vermeiden. Nach Beendigung der Hauptreaktion wird durch Schütteln und Klopfen gut vermischt und der gesamte Apparat 1 Std. auf 400° erhitzt, wobei das Jod völlig verschwindet. Jetzt wird ein Vakuumschlauch über die Spitze gezogen, evakuiert, die Spitze abgebrochen und im Vak. der Quecksilberpumpe die Verengung *B* abgeschmolzen. Der Rohrinhalt besteht aus einem Gemenge von ThJ₄ und Th, zum kleinen Teil jedoch auch schon aus dunklem ThJ₃. (Die Menge des bereits in dieser Reaktionsstufe gebildeten Subjodids hängt, wie entsprechende Versuche erwiesen, von der Geschwindigkeit der Umsetzung von Jod mit Thor, also der erreichten Maximaltemperatur ab, steigt nämlich mit dieser. Neben der durch Temperatursteigerung begünstigten Reduktion des ThJ₄ durch das Metall scheint aber auch dadurch ThJ₃ zu entstehen, daß die Jodierung über die Trijodidstufe geht.) Es wird nun bei 550° 20 Stdn. erhitzt, wobei schon nach 10 Stdn. das gelbe ThJ₄ verschwunden ist und durchgehende Schwärzung eintritt, und dann langsam abgekühlt.

Die Darstellung des ThJ₃ kann auch in einem Einschmelzrohr aus widerstandsfähigem Glas in einfacherer Weise erfolgen, indem unter möglichster Trockenhaltung in das mit CO₂ gefüllte Rohr Th und J im Atomverhältnis 1 : 3 eingefüllt werden, dann evakuiert und abgeschmolzen und die Reaktion durch unmittelbare Erwärmung mit der Flamme eingeleitet wird. Hierbei kann allerdings durch heftige Reaktion Zerplatzen des Rohres eintreten. Durch nachfolgendes Erhitzen im elektrischen Ofen bei 200° wird alles Jod gebunden. Nach guter Durchmischung durch Schütteln wird im Röhrenofen bei 550° die Reduktion vollendet. Bei unseren ersten Versuchen erhitzen wir steigend bis 800°, um eine vollkommene Homogenisierung zu erzielen, und erreichten durch langsame Abkühlung das inzwischen von *Anderson* und *D'Eye* festgestellte Existenzgebiet des ThJ₃ von oben her. Wegen der Nebenreaktionen mit der Glaswand ist es aber vorteilhafter, die hohen Temperaturen zu vermeiden.

Die niederste Temperatur, bei der Reduktion des ThJ₄ eintritt, wurde zu 420° ermittelt. Oberhalb 550° wurde in Übereinstimmung mit *Anderson* und *D'Eye* Disproportionierung des ThJ₃ zu ThJ₄ und ThJ₂ festgestellt.

Das erhaltene ThJ₃ erscheint schwarz mit einem Stich ins Violette. Es ist äußerst hygroskopisch, reagiert mit Wasser sehr heftig unter Bildung einer farblosen Lösung, welche wohl Th(OH)₂⁺⁺-Ionen enthält, also nach



reagiert.

Geringe Mengen eines schwarzen Niederschlages, die gleichzeitig erscheinen, dürften, entgegen unserer Vermutung in der ersten Mitteilung, nicht von Disproportionierung zu Thormetall, welches mit der Hydrolysensäure rasch reagieren würde, sondern aus der Nebenreaktion (ThSi_2) oder unverändertem Metall bzw. Sauerstoffmischphase bestehen. Eine analoge Lösung tritt mit Äthanol ein.

Analysen wurden auf Th und J in Lösung und Wasserstoffentwicklung ausgeführt.

Es ergab sich z. B. bei 95%igem Ausgangsmetall (käuflich):
 Th : J : H = 1 : 2,98 : 0,97 und 36,8% Th sowie 60,0% J;
 bei 87%igem Ausgangsmetall (aus ThO_2 + Ca):
 Th : J : H = 1 : 2,94 : 1,02 und 35,6% Th sowie 57,4% J,
 während für ThJ_3 37,8% Th und 62,2% J berechnet werden.

Der Rest von 3,2 bzw. 8,0% besteht im wesentlichen aus ungelöstem ThO_2 bzw. unverändertem Th-Metall. Unter Berücksichtigung des nicht 100%igen Ausgangsmaterials sind die Analysenresultate zufriedenstellend und wesentlich günstiger als die von *Anderson* und *D'Eye* (l. c.), welche auf etwas anderem Wege (s. unten) bestenfalls ein Verhältnis Th : J : H = 1 : 3,23 : 0,80 erhielten.

2. Aktivierung des Thoriums.

Wie oben erwähnt, eignet sich Thoriummetall infolge stets vorhandenen Sauerstoffgehaltes nicht ohne weiteres zur Reduktion von ThJ_4 und ebenso nicht von ThBr_4 und ThCl_4 . Um einen halbwegs vollständigen Umsatz zu erzielen, ist es notwendig, das Metall zu aktivieren. Dies geschieht bei der vorstehend beschriebenen Darstellung des ThJ_3 (Totalsynthese) durch Einwirkung des Halogens. Das Halogen bewirkt die Aktivierung, indem es das Metall an empfindlichen Oberflächenstellen angreift, sich hineinfrißt und unter der Sauerstoffschutzschicht — sei es, daß ThO_2 oder eine Th-O-Mischphase oder nur Adsorption vorliegt — Metall freilegt und weiter reagiert. Die mit der Freilegung neuen Metalls verbundene starke Wärmetönung entfernt adsorbierte Gase und macht so außerdem die Oberfläche reaktionsfähiger. Es geht also mit der „Halogenaktivierung“ eine „thermische Aktivierung“ parallel.

Die Totalsynthese aus den Elementen gelingt im allgemeinen aber nur mit relativ hochprozentigem Metall (95%), während bei niederprozentigem (z. B. 85%igem käuflichem, unbekannter Herstellungsweise) wegen des hohen Oxydgehaltes vorwiegend Oxyjodidbildung eintritt. Allerdings gelang es, sogar mit 76%igem, selbst aus ThO_2 mit Calcium hergestelltem Metall gute Resultate zu erhalten, was darauf zurückzuführen ist, daß das in diesem Pulver enthaltene ThO_2 in grob kristalliner Form vorliegt und daher weniger zur Oxyjodidbildung neigt.

Um mit käuflichem niederprozentigem Metall halbwegs brauchbare Resultate zu erhalten, ist es notwendig, fertige Tetrahalogenide mit thermisch aktiviertem, also am besten im Vak. entgastem Metall zur Reaktion zu bringen, wie dies *Anderson* und *D'Eye* getan haben (l. c.). Die von uns auf diese Weise hergestellten ThJ_3 -Präparate stimmen mit denen der englischen Autoren überein: $\text{Th} : \text{J} : \text{H} = 1 : 2,79 : 0,88$.

Bessere Ergebnisse wurden auch bei niederprozentigem Metall (85%) durch Kombination der Halogenaktivierung mit der thermischen erzielt, indem z. B. 0,222 g ausgeheiztes Th mit 1,189 g ThJ_4 und 0,098 g J umgesetzt wurden. Die Analyse des ThJ_3 ergab $\text{Th} : \text{J} : \text{H} = 1 : 3,03 : 0,91$. Der Wandbelag ist hierbei wegen des raschen Umsatzes ziemlich gering.

Eine dritte Möglichkeit der Aktivierung des Thoriums ergab sich durch Einwirkung von Quecksilber. So konnte durch Umsetzung eines 87%igen Metalls mit ThJ_4 in Gegenwart von 0,1 g Hg im Vakuum bei 530° und 36 Stdn. Reaktionsdauer ein ThJ_3 erhalten werden, welches das Analysenverhältnis $1 : 3,06 : 0,73$ ergab, also den Ergebnissen der thermischen Aktivierung gleichkam.

3. ThJ_2 .

Anderson und *D'Eye* (l. c.) erhielten ThJ_2 durch Disproportionierung nach $2 \text{ThJ}_3 = \text{ThJ}_4 + \text{ThJ}_2$ bei Temperaturen zwischen 550 und 600° . Ihr bestes Produkt gab ein Analysenverhältnis $\text{Th} : \text{J} : \text{H} = 1 : 2,1 : 1,86$ mit 90% ThJ_2 . Wir konnten ein solches Präparat bei Zersetzung unter ständigem Abpumpen mit der Analyse $1 : 2,13 : 1,83$ erhalten. Bemerkenswert ist, daß im geschlossenen Einschmelzrohr, welches zur Hälfte aus dem Ofen herausragte, wo also genügend Raum zur Kondensation von ThJ_4 gegeben ist, die Disproportionierung praktisch nicht durchführbar ist, weil sie zu langsam ein ThJ_4 -Sublimat ergibt. Z. B. ergab sich so nur

$$\text{Th} : \text{J} : \text{H} = 1 : 2,29 : 1,13 \text{ statt } 1 : 2 : 2.$$

ThJ_2 gleicht äußerlich und auch mikroskopisch dem ThJ_3 (traubenförmige schwarzviolette Aggregate) und ist ebenso feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlich.

Die Zersetzung nach $2 \text{ThJ}_2 = \text{ThJ}_4 + \text{Th}$ oder 600° konnten wir ebenfalls bestätigen. Wir konnten auf diese Weise allerdings kein jodfreies Produkt erhalten, wahrscheinlich infolge Bildung von ThOJ_2 .

4. ThBr_3 und ThBr_2 .

Die Darstellung erfolgte durch Totalsynthese (vgl. B, 2) in einem H-förmigen Gefäß, dessen zwei obere Schenkel in zunächst offenen Verengungen endeten, die unteren geschlossen waren, wobei der eine etwas längere untere Schenkel auch mit einer Verengung versehen war. Brom wurde in den kürzeren Schenkel gebracht, dann die entsprechende obere Verengung abgeschmolzen und die Bromeinwaage durch Zurückwägen der Apparatur

ermittelt. Hierauf wurde das Brom auf -70° gekühlt, während die Öffnung ober dem anderen Schenkel durch Chlorcalcium vor Feuchtigkeitzutritt geschützt war. Nun wurde in den längeren Schenkel die Metalleinwaage im Atomverhältnis $\text{Th} : \text{Br} = 1 : 3$ gebracht, die Apparatur mit CO_2 gefüllt und nach Evakuieren auf 0,001 mm auch der zweite obere Schenkel abgeschmolzen. Das Metall wurde nun bei horizontaler Lage des H-Rohres in der unteren Schenkelhälfte verteilt und auf 250° erhitzt, dann das Brom auf -12° erwärmt. Es trat Reaktion des entwickelten Bromdampfes mit dem Metall ein und nach Verschwinden des Br wurde das ThBr_4 , Th und auch schon etwas Subbromid enthaltende Rohrstück abgeschmolzen. Die 2. Reaktionsstufe wurde durch Erhitzen auf 540° während 3 Stdn. durchgeführt und schließlich durch 20stündiges Erhitzen auf 600° völlige Homogenisierung erreicht.

Das ThBr_3 erwies sich als dem ThJ_3 ähnlich, schwarz mit bräunlichem Schimmer, ist ebenso hygroskopisch, aber außerdem stark pyrophor und verbrennt an der Luft unter starker Lichterscheinung. Auch die Reaktion mit Wasser ist sehr heftig und führt zuerst zu tintenschwarzen, dann unter Wasserstoffentwicklung aufhellenden Lösungen. Die Reinheit ist wegen der stärkeren Wandreaktion etwas geringer als die des Trijodids. Der beste Wasserstoffwert war 0,83, das Verhältnis $\text{Th} : \text{Br}$ in diesem Falle $1 : 2,80$.

Die unterste Bildungstemperatur wurde mit 500° ermittelt. Eine Reaktionsdauer von 15 Stdn. bei 570° führte schon zu brauchbaren Präparaten. Bei 595° beginnt im Vak. unter ständigem Abpumpen der Zerfall nach $2 \text{ThBr}_3 = \text{ThBr}_4 + \text{ThBr}_2$. Die günstigste Temp. für das Absublimieren des Tetrabromids wurde mit 620° bestimmt. Von drei analysierten Präparaten des Rückstandes ThBr_2 war das beste Verhältnis $\text{Th} : \text{Br} 1 : 2,11$, $\text{Th} : \text{H} 1,75$ statt $1 : 2$. Die Verbindung gleicht äußerlich dem ThBr_3 . Bei 640° beginnt die Zersetzung nach $2 \text{ThBr}_2 = \text{ThBr}_4 + \text{Th}$.

5. ThCl_3 und ThCl_2 .

Auch für die Darstellung des ThCl_3 erwies sich die Totalsynthese als der beste Weg. Es war jedoch zur Ermöglichung einer genauen Chloreinwaage eine geänderte Apparatur notwendig. Ein unten geschlossenes Supremaxrohr von zirka 25 cm Länge wurde in der Hälfte und im oberen Viertel verengt, vom mittleren Rohrteil ging ein unten geschlossener Ansatz rechtwinklig 4 cm horizontal und dann 10 cm parallel dem Hauptrohr nach unten. Chlor wurde im untersten Rohrteil kondensiert, dann der Apparat bei andauernder Kühlung mit flüssiger Luft evakuiert und am obersten Ende verschmolzen, das Chlor auftauen gelassen und durch Wägung die Einwaage bestimmt. Dann wurde das Chlor in das seitliche Ansatzrohr überdestilliert und nach Aufsprengen des Apparates eine Thoriumeinwaage ($\text{Th} : \text{Cl} = 1 : 3$ Atome) in den unteren Rohrteil, in dem zuerst das Cl war, gemacht. Nun wurde evakuiert und der Apparat bei der oberen Verengung abgeschmolzen, dann die Reaktion nach Erwärmung des Metalles auf 250° durch langsame Erwärmung des Chlors eingeleitet, wobei sich wieder schon in dieser Stufe zum Teil Subhalogenid bildete. Die eigentliche Reduktion wurde

bei Erwärmen ab 580° festgestellt, Umsetzung zur völligen Homogenität erfolgte binnen 20 Stdn. bei 620°.

Das ThCl_3 gleicht äußerlich dem Bromid und Jodid, die Empfindlichkeit gegen Luft ist geringer als bei ersterem, hingegen die gegen Feuchtigkeit größer. Die schwarzen, unter dem Mikroskop traubenförmigen Aggregate zerfließen sehr rasch unter Abscheidung schwarzer Teilchen, welche aus Si oder ThSi_2 bestehen. Die Analyse ergab ein gutes Th:Cl-Verhältnis von 1:3,03, während das H-Äquivalent mit 0,76 statt 1,0 etwas tief blieb.

Versuche, das ThCl_3 aus ThCl_4 mit im Hochvak. entgastem Th herzustellen, also nur thermisch und nicht halogenaktiviertem Metall, führten zu gänzlich unbefriedigender Reduktion, Wasserstoffwerten bis nur 0,2 entsprechend. Relativ günstig verlief ein Versuch, die thermische Aktivierung mit der durch Quecksilber zu kombinieren, welcher ein Verhältnis Th:Cl:H = 1:2,84:0,82 ergab.

Die thermische Zersetzung des ThCl_3 zu Tetra- und Dichlorid beginnt bei 630°. Das durch Absublimieren des ThCl_4 erhaltene Produkt ist wieder äußerlich gleich dem Trichlorid. Der Wasserstoffwert ist entsprechend der stärkeren Wandreaktion des Chlorids nicht mehr sehr gut, es kommt auch dazu, daß sich schon bei 670° die Disproportionierung zu Tetrachlorid und Metall anschließt. Die Analysen des ThCl_2 ergaben zwar gute Th:Cl-Verhältnisse, wie 1:2,05, aber das H-Äquivalent blieb mit 1,42 beträchtlich unter dem theoretischen Wert von 2,0.

Ein weiterer Weg zur Darstellung von ThCl_2 wäre der durch Total-synthese aus den Elementen. Wegen der außerordentlich starken Einwirkung von ThCl_4 auf das Glas, bedingt durch die hohe Reaktionstemperatur und notwendige lange Erhitzungsdauer, insbesondere da kein besonders reines Metall zur Verfügung stand, so daß Oxychloridbildung nicht ausgeschlossen werden konnte, ergaben entsprechende Versuche keine besseren Ergebnisse als die thermische Zersetzung des Trichlorids. Es ist nicht zu erwarten, daß in Glas- oder Quarzapparaturen überhaupt bessere Resultate erzielt werden können.

C. Folgerungen für die Ordnung des Periodensystems.

Die chemischen Eigenschaften der seit 1940 entdeckten Transurane lassen ihre Einordnung in die 7. und 8. Gruppe des Periodensystems wegen des Nichtauftretens der entsprechenden hohen Wertigkeitsstufen nicht sinnvoll erscheinen. Die sonstigen Möglichkeiten der Einordnung wurden schon vor, insbesondere aber nach Entdeckung der Transurane vielfach diskutiert¹⁶. Besonders *Seaborg*¹⁷, an der Entdeckung maßgeb-

¹⁶ Zusammenfassung bei *K. Starke*, Naturwiss. **34**, 69 (1947); vgl. ferner *M. Haissinsky*, J. Chim. physique **47**, 415 (1950).

¹⁷ *G. T. Seaborg*, Chem. Engng. News **23**, 2190 (1945).

lich beteiligt, erklärte ihr Verhalten aus dem Einbau der entsprechend der steigenden Ordnungszahl hinzukommenden Elektronen in das 5 f-Niveau, an Stelle des 6 d-Niveaus. Diese Elektronen sind dadurch fester gebunden und ihr Charakter als Valenzelektronen geht verloren. *Seaborg* schlug dementsprechend vor, alle Elemente nach Actinium in Analogie zu den Lanthaniden als Actinide zusammenzufassen. Diese Bezeichnung wird jetzt bereits vielfach verwendet, auch die Nomenclatur einiger Transurane weist auf diese zum Teil zweifellos bestehende Analogie hin.

Ein wesentliches Ziel unserer Arbeit war, die Berechtigung dieser Auffassung für das Thorium zu prüfen, welches nach *Seaborgs* Auffassung das erste Actinid ist. Die übliche Zusammenfassung der Lanthanide beruht darauf, daß sie als gemeinsames Kennzeichen f-Elektronen besitzen und dadurch bevorzugt die stabile dritte Wertigkeitsstufe und in dieser weitgehend ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen. Trotz der Stabilität der vierten Wertigkeitsstufe des Th wäre es möglich gewesen, daß die chemischen Eigenschaften seiner dritten Wertigkeitsstufe Ähnlichkeiten mit dem Ac oder Analogien mit dem Verhalten des Ce im dreiwertigen Zustand als erstem Element der Lanthanide ergeben, wodurch die Berechtigung, Th als Actinid zu bezeichnen, erhärtet würde. Dies ist nun aber keineswegs der Fall. Die schwarze Farbe der Thoriumtrihalogenide und die Instabilität, besonders die Oxydation durch Wasser, verneinen diese Beziehungen völlig (Ac und Ce im dreiwertigen Zustand sind gegen Wasser stabil und farblos bzw. schwach gefärbt). Sie bestätigen aber die Zugehörigkeit des Th zur vierten Gruppe des Periodensystems, da die Eigenschaften der Zirkon- und Hafniumtrihalogenide äußerst ähnlich sind.

Diesen chemischen Tatsachen entsprechen auch verschiedene spektroskopische Untersuchungen, über welche *Meggers*¹⁸ zusammenfassend berichtet hat, sowie Berechnungen von *Cap*¹⁹ auf wellenmechanischer Grundlage, welche keinen Hinweis auf das Vorliegen von f-Elektronen im Normalzustand von Th oder seiner Ionen ergeben. Für angeregte Zustände, die aber chemisch belanglos sind, liegen verschiedene Angaben vor^{18, 20}.

Es hat also das Th weder in physikalischer, noch in chemischer Hinsicht Beziehungen zum Ac, die dem identischen Aufbau der beiden äußeren Elektronenschalen des La und Ce sowie den praktisch gleichen chemischen Eigenschaften ihrer dreiwertigen Verbindungen entsprechen. Daher ist eine Einbeziehung des Th in eine Actinidengruppe, welche eine

¹⁸ *W. F. Meggers*, *Science* (New York) **105**, 507 (1947).

¹⁹ *F. Cap*, *Exper.* **6**, 291 (1950).

²⁰ *P. Klinkenberg* und *R. Lang*, nach *R. E. Conninck*, *J. chem. Soc. London* **1949**, Suppl. 235.

Analogie zur Lanthanidengruppe bedeuten soll, nicht sinnvoll. Dies haben wir schon in unserer ersten Mitteilung¹ betont.

Damit soll aber nicht gegen jede Zusammenfassung von Actiniden Stellung genommen werden. Die Transurane, welche infolge des Einbaues von f-Elektronen bevorzugt dreiwertig auftreten, das sind Am, Cm und die folgenden bisher bekannten Elemente, wird man berechtigt als Actinide im engsten Sinne bezeichnen können. Actinide im weiteren Sinne kann man darüber hinaus die Elemente nennen, bei welchen sich der Einbau von f-Elektronen durch Bevorzugung von solchen Wertigkeitsstufen kenntlich macht, die niedriger sind, als sich aus der normalen Einordnung in höhere Gruppen mit steigender Ordnungszahl ergibt. Das sind also Np und Pu. Diese Bezeichnung „Actinide im weiteren Sinne“ deckt sich mit der „Transurane“, solange nicht Elemente gefunden werden, die keine f-Elektronen mehr enthalten. Das ist für Element 104 zu erwarten, welches kein Actinid mehr sein wird. Dieses Element wird übrigens auf Grund einer „Actinidenkontraktion“ einen kleineren Ionenradius haben als das Th und sich in seinen chemischen Eigenschaften mehr an das Hf und Zr anschließen.

Es ergibt sich jedenfalls hieraus, daß die Einordnung von „Actiniden“ in das Periodensystem, abgesehen von der völlig unpassenden als Ekaosmium usw., nicht so erfolgen darf, daß die 7. Periode mit Ac endet und alle Elemente ab Th nur in einer Nebentabelle unter den Lanthaniden angeführt werden. Das Periodensystem ist deshalb so wichtig, weil es — und nur wenn es — die Aufgabe erfüllt, die Periodizität der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente klar herauszustellen, so daß einerseits möglichst alle bestehenden Analogien herausgelesen werden können, andererseits aber die Gefahr von Fehlschlüssen möglichst vermieden wird. Das letztere ist z. B. bei der Anordnung der Lanthanide in c-Gruppen 1 bis 7 nach *Schenk*²¹ nicht der Fall, welche darum unzweckmäßig erscheint. Die engen Beziehungen von Th, Pa und U zu den Gruppen 4 a, 5 a und 6 a, welche durch die vorstehende Arbeit für das Th noch erhärtet werden, müssen jeder Aufstellung des Periodensystems durch Einordnung in diese Gruppen zu entnehmen sein. Dem kommt die bloße Anordnung in einer Nebentabelle mit den Lanthaniden nicht nach. Allen Erfordernissen entspricht wohl am ehesten, die 7. Periode in bisher üblicher Weise bis Uran anzuführen, an Stelle von Np (93) aber, wie bei La, einen Hinweis auf eine Nebentabelle zu bringen und darin die Lanthanide sowie, mit Np unter Pm (61) beginnend, die Actinide im weiteren Sinne der obigen Ausführungen einzusetzen. Eine Bezifferung der Nebentabelle entsprechend den ersten sieben Gruppen des Systems, so daß z. B. Ce Gruppe 4 und Pm sowie

²¹ P. W. Schenk, Österr. Chemiker-Ztg. 50, 52 (1949).

Np Gruppe 7 zugeordnet sind, trägt wesentlich dazu bei, die — in engeren Grenzen als im übrigen System — bestehenden Analogien aufzuzeigen, die *Klemm*²² für die Lanthanide nachgewiesen hat und deutlicher bei den Actiniden auftreten.

Zusammenfassung.

Die Darstellung von ThJ_3 , ThJ_2 , ThBr_3 , ThBr_2 , ThCl_3 und ThCl_2 wird beschrieben, welche am besten durch Totalsynthese aus den Elementen erfolgt. Die erreichte Reinheit sinkt gegen die Chloride ab. Die auftretenden Nebenreaktionen mit SiO_2 zu ThOJ_2 und Si sowie ThSi_2 werden geklärt, sowie das Verhalten von Th-Metall verschiedenen Sauerstoffgehalten. Die Folgerungen aus den Eigenschaften der Verbindungen des dreiwertigen Thoriums für die Ordnung des Periodensystems, insbesondere der sogenannten Actinidengruppe, wird diskutiert.

Wir sind dem Metallwerk Plansee, Reutte, und den Treibacher Chemischen Werken für Überlassung von Th-Proben zu Dank verpflichtet.

²² W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 189, 345 (1929).