

Über niederwertige Thoriumverbindungen*.

Von

G. Jantsch†, J. Homayr und F. Zemek.

Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 15 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. März 1954.)

Die von uns benutzten Methoden zur Darstellung von Thorium(IV)-chlorid sowie die der niederwertigen Halogenide, welche durch thermischen bzw. isobaren Abbau und durch Reduktion mit metallischem Thorium- bzw. Aluminiumpulver erhalten wurden, werden unter Bezugnahme auf die Ergebnisse der Arbeiten von *Hayek* und Mitarbeitern und *Anderson* und *D'Eye* mitgeteilt.

Nachdem niederwertige Halogenide des Zirkoniums, und zwar Zirkonium(III)-chlorid¹ und -(III)-bromid² festgestellt worden waren, war es naheliegend, Versuche anzustellen, ob niederwertige Verbindungen auch beim Thorium erhalten werden können.

Anderson und *D'Eye*³ sowie *Hayek* und Mitarbeiter⁴ haben sich in letzter Zeit mit diesem Problem beschäftigt. Sie gingen vom Thorium(IV)-jodid aus, mengten es mit einer äquivalenten Menge Thorium und erhitzten das Gemisch im Hochvakuum.

Nach den Angaben von *Hayek* und Mitarbeitern wurde hierbei ein Thoriummetall in Pulverform, dessen Gehalt 87 bis 95% Th betrug,

* Herrn o. ö. Universitätsprofessor Dr. *L. Ebert*, Wien, zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *O. Ruff* und *R. Wallstein*, Z. anorg. Chem. **128**, 96 (1923).

² *R. Young*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 2148 (1931).

³ *J. S. Anderson* und *R. W. M. D'Eye*, J. Chem. Soc. London **1949**, 244.

⁴ *E. Hayek* und *Th. Rehner*, Exper. **5**, 114 (1949); siehe ferner Vortragsref. Österr. Chem.-Ztg. **50**, 161 (1949) und *E. Hayek*, *Th. Rehner* und *A. Frank*, Mh. Chem. **82**, 575 (1951).

verwendet. Die Analyse des Reaktionsproduktes ergab bei *Anderson* und *D'Eye* das Verhältnis $\text{Th} : \text{J} = 1 : 3,23$. *Hayek* und Mitarbeiter geben an, daß sie im besten Falle zu einem Produkt gelangten, in welchem Thorium und Jod im Verhältnis $1 : 3,03$ vorhanden war. Während *Anderson* und *D'Eye* Röntgenaufnahmen durchführten, konnten *Hayek* und *Rehner* kein Röntgendiagramm erzielen.

In weiterer Durchführung ihrer Versuche haben *Hayek* und *Rehner*⁵ Bromide und Chloride durch Totalsynthese aus äquivalent eingewogenen Mengen an Thorium und Brom bzw. Chlor dargestellt. Sowohl *Anderson* und *D'Eye* als auch *Hayek* und Mitarbeiter geben an, daß sie durch Erhitzen der erhaltenen Reaktionsprodukte auf Temperaturen von 550 bis 600° auch zum Thorium(II)-jodid gelangt sind.

Auf Grund unserer Erfahrungen bei der Darstellung der niederwertigen Halogenide des Samariums, Europiums und Ytterbiums⁶ haben wir für die Reduktion der Halogenidverbindungen andere Wege beschritten. Es schien uns nicht zweckmäßig, die Reduktion der Tetrahalogenide mit demselben Metall, besonders wenn das letztere in unreiner Form vorliegt, vorzunehmen und aus der Analyse der Reaktionsprodukte auf das Atomverhältnis des Metalls zum Halogenid zu schließen.

Wir haben deshalb zunächst den Abbau des Thorium(IV)-jodids, ähnlich wie wir dies beim Samarium(III)-jodid durchführten, studiert, wobei wir von einer gewogenen Menge des reinen, sublimierten, hellgelben Thorium(IV)-jodids ausgingen und dieses isotherm bei 400° während 10 Stdn. im Hochvakuum abbauten. Auch einen isobaren Abbau durch Steigerung der Temperatur von 200 auf 400° innerhalb von 70 Stdn. führten wir durch.

Das dabei abgespaltene Jod wurde in einer gekühlten Falle (Alkohol-Kohlensäureschnee) kondensiert. Durch Nachschalten von Silber wurde die Vollständigkeit der Jodkondensation nachgewiesen. Durch Wägung des Abbauproduktes und seine Analyse und durch die titrimetrische Bestimmung des absublimierten Jods konnte leicht die Bilanz gezogen werden. Auf diese Weise gelangten wir zu einem ähnlichen Verhältnis, nämlich $\text{Th} : \text{J} = 1 : 3,23$, wie es *Anderson* und *D'Eye*⁷ in ihrer Publikation angeben.

Ein weiterer Abbau durch Temperaturerhöhung konnte nicht festgestellt werden, da offenbar dabei bereits eine Disproportionierung des Thorium(III)-jodids erfolgte.

Einen Angriff auf die Glaswandung haben wir nicht in dem Maße beobachtet, wie dies *Hayek* und *Rehner*⁸ angeben.

⁵ *E. Hayek* und *Th. Rehner*, l. c.

⁶ *G. Jantsch* und *H. Grubitsch*, Z. anorg. Chem. 185, 60 (1929).

⁷ *J. S. Anderson* und *R. W. M. D'Eye*, l. c.

⁸ *E. Hayek* und *Th. Rehner*, l. c.

Durch Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser bzw. Salzsäure und Messung des entstehenden Wasserstoffes haben *Hayek* und *Rehner* auf den Reduktionsgrad des Thoriumjodids geschlossen.

Bei den bereits zitierten Versuchen über die Herstellung der niederwertigen Seltenen Erdhalogenide⁹ konnten wir feststellen, daß die Analyse auf diesem Wege zu unbefriedigenden Ergebnissen führte; so bewegt sich z. B. bei der Bestimmung des entwickelten Wasserstoffs beim Auflösen von Samarium(II)-jodid die Differenz zwischen dem theoretischen und gemessenen Wasserstoffwert um 10 Fehlerprozent. Bei der Zersetzung von niederwertigen Thoriumhalogeniden müssen sich die Ungenauigkeiten infolge des ungünstigen Atomverhältnisses (Th : Hal) entsprechend vergrößern, was wir auch durch eingehende Versuche bestätigen konnten. Da *Hayek* und *Rehner*¹⁰ von keinem reinen Thoriummetall ausgingen, ist diese Art der Wertbestimmung überhaupt recht unsicher. Wir haben daher bei unseren Versuchen, das Thorium(IV)-jodid zu reduzieren, reinsten Aluminiumgriß verwendet. Die Feststellung der Zusammensetzung der Reduktionsprodukte auf analytischem Wege ist dadurch exakter als bei der Anwendung von unreinem Thoriummetall. Wir erhielten Produkte, deren Atomverhältnis Th : J im Mittel 1 : 3,03 war.

Eine Aufklärung, warum man bei der Reduktion mit metallischem Thorium bzw. beim isothermen und isobaren Abbau nur zu einem Atomverhältnis Th : J = 1 : 3,23, wie dies *Anderson* und *D'Eye* erhalten haben, kommt, kann nicht gegeben werden.

Der Schmelzpunkt des Thoriumjodids wurde in naher Übereinstimmung mit *W. Fischer*, *Gewehr* und *Wingschen*¹¹ bei $556 \pm 2^\circ \text{C}$ gefunden. Die Siedetemperatur, welche die zitierten Autoren mit 837° angeben, liegt jedoch bedeutend tiefer. Wir fanden den Sdp. bei 658°C , eindeutig ersichtlich durch den bei dieser Temperatur auftretenden Haltepunkt.

Da bei derartigen Reduktionsversuchen durch die immer parallele gehende Neigung der niederwertigen Halogenide, sich zu disproportionieren, die Analyse auf chemischem Wege keine Sicherheit bietet, ob es sich hier um definierte Verbindungen oder um Mischungen handelt, die zufällig dasselbe Atomverhältnis aufweisen, haben wir versucht, durch Aufnahme der Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagramme unsere Versuchsergebnisse entsprechend zu erhärten.

Bei der Darstellung des Thorium(III)-jodids durch Reduktion mit metallischem Thorium oder Aluminiumgriß kann das Reduktions-

⁹ *G. Jantsch* und *H. Grubitsch*, l. c.

¹⁰ *E. Hayek*, *Th. Rehner* und *A. Frank*, l. c.

¹¹ *W. Fischer*, *R. Gewehr* und *H. Wingschen*, Z. anorg. Chem. **242**, 161 (1939).

produkt neben Trijodid zufolge einer Disproportionierung metallisches Thorium, Thoriumtetrajodid und Thoriumoxyjodid enthalten. Wir haben daher, um Vergleiche anstellen zu können, *Debye-Scherrer*-Aufnahmen aller in Frage kommenden Komponenten gemacht.

Das metallische Thorium kristallisiert kubisch, was aus der geringen Anzahl von Beugungslinien (Abb. 6) hervorgeht. Während das *Debye-Scherrer*-Diagramm des Thoriumoxyjodids (Abb. 7) noch auf ein einfaches Kristallsystem schließen läßt, weist das des Tetrajodids (Abb. 8) eine große Anzahl feiner Linien auf, und dürfte tetragonal kristallisieren.

Die Beugungsaufnahmen beider Thoriumtrijodide, von denen das erste (Abb. 9) durch Reduktion mit Aluminium, das andere (Abb. 10) mit metallischem Thorium dargestellt worden war, zeigen eine Vielzahl von Beugungslinien und die aus der Beugung berechneten Gitterabstände sind identisch.

Eine Berechnung der Kantenlänge der Elementarzelle konnten wir bei den Jodiden ebenso wie bei dem Chlorid nicht durchführen, da eine Einkristallaufnahme wegen der großen Empfindlichkeit der Präparate gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit nicht möglich war.

Auch das Diagramm des Thorium(IV)-chlorids (Abb. 13) läßt auf ein kompliziertes Kristallsystem schließen, und tatsächlich konnte *R. C. L. Mooney*¹² das Tetrachlorid als tetragonal mit $a = 8,49 \text{ \AA}$ berechnen, nachdem es lange Zeit als im rhombischen Kristallsystem kristallisierend angesehen worden war. Eine Röntgenbeugungsaufnahme des Thorium(III)-chlorids ergab wegen der sehr starken Untergrundschwärzung keine auswertbaren Linien.

Auch die Elektronenbeugungsaufnahme des Tetrachlorids konnte nicht ausgewertet werden, da es unsicher ist, ob das Beugungsdiagramm vom Thorium(IV)-chlorid oder infolge seines thermischen Abbaus vom Thorium(III)-chlorid herrührt (Abb. 15).

Experimenteller Teil.

Darstellung des Thoriumtetrajodids und Reduktion zu niederwertigen Jodiden.

Zur Darstellung des Tetrajodids nach *de Boer* und *Fast*¹³ verwendeten wir ein dickwandiges Supremax-Rohr, wie es schon *G. Ender*¹⁴ beschrieben hat, welches evakuiert und mit absolut trockener Kohlensäure gefüllt war. Die Form des Rohres ist aus Abb. 1 ersichtlich. Im Teil A des Reaktionsrohres werden äquivalente Mengen an metallischem Thorium (*Merck*, mit 99,3 bis 99,9% Th) und doppelt sublimiertem Jod durch Schütteln innig vermischt, zur Überschreitung der Reaktionsschwelle kurzzeitig auf 400° erhitzt und danach durch Entfernung des elektrischen Ofens auf 300° ab-

¹² *R. C. L. Mooney*, Acta Crystallogr. (London) 2, 189 (1949).

¹³ *J. H. de Boer* und *D. Fast*, Z. anorg. Chem. 187, 193 (1930).

¹⁴ *G. Ender*, Diss. Techn. Hochschule Graz (1949).

gekühlt. Bei dieser Temperatur läßt man 3 Stdn. unter öfterem Umschütteln zur Erzeugung neuer Oberflächen stehen.

Durch Sublimation des gebildeten Tetrajodids von *A* nach *B* unterhalb 650° (bei dieser Temp. beginnt das Thorium(IV)-jodid bereits mit der Glas-

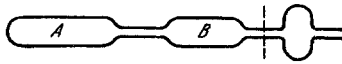


Abb. 1. Reaktionsrohr.

wand unter Bildung von weißem Thoriumoxyjodid zu reagieren, obwohl *W. Fischer*, *Gewehr* und *Wingschen*¹⁵ angeben, daß jenes erst bei 1000° flüchtig ist) erzielen wir ein plättchenförmiges, zitronengelbes Tetrajodid, das seinen Schmp. bei 556° und den Sdp. bei 658° besitzt.

Mit diesem so erhaltenen Thorium(IV)-jodid haben wir ähnlich wie *Jantsch* und *Grubitsch*¹⁶ bei den Halogeniden der Seltenen Erden einen thermischen und isobaren Abbau des Jods durchgeführt, um auf diese Weise zum Thorium(III)-jodid zu gelangen. Abb. 2 zeigt die dazu verwendete Apparatur.

Das Reaktionsrohr aus Degussit Al 23 ist kieselsäurefrei und durch einen Schliff mit einer Jodfalle verbunden. Im Vorversuch wurde festgestellt,

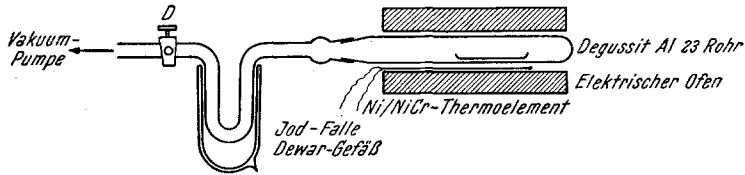


Abb. 2. Degussit-Al-23-Rohr.

daß sämtliches Jod in der mit Kohlensäureschnee gefüllten Falle kondensiert wird. Die Heizung erfolgt mit einem verschiebbaren elektrischen Ofen. Die Apparatur wird auf 10^{-4} mm Hg evakuiert, mit sauerstofffreiem, getrocknetem Stickstoff gefüllt und das Reaktionsrohr am Schliff abgenommen. Nach Schließen des Dreiweghahnes *D* wird der übrige Teil der Apparatur neuerlich evakuiert. Das Thorium(IV)-jodid entleert man aus dem Bombenrohr (siehe Abb. 1) auf ein Korundschiffchen und schiebt dieses in das mit Stickstoff gefüllte Degussitrohr ein. Dieses wird dann am Schliff abgeschlossen und durch Öffnen des Hahnes *D* fast augenblicklich auf 10^{-4} mm evakuiert. Auf diese Art konnten wir das Jodid unverändert in die Abbauparatur einfüllen. Die Einwaage des Tetrajodids erfolgte durch Zurückwägen des Bombenrohres. In den nachstehenden Abbildungen sind die Versuchsergebnisse dargestellt. Sowohl der thermische als auch der isobare Abbau führten zu einem Produkt der Zusammensetzung $\text{ThJ}_{3,23}$. Eine Steigerung der Temperatur oder Verlängerung der Abbauzeit bedingte keine weitere Abgabe von Jod.

Es ist interessant, daß *Anderson* und *D'Eye*¹⁷ mit einer ganz anderen Methode zu einem Atomverhältnis von $\text{Th}:\text{J} = 1:3,23$ gelangten (vgl. S. 527).

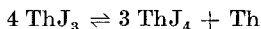
Es könnte angenommen werden, daß das Thorium eine stabile Verbindung der Zusammensetzung Th_4J_{13} oder Th_5J_{16} bildet. Da jedoch in

¹⁵ *W. Fischer*, *R. Gewehr* und *H. Wingschen*, 1. c.

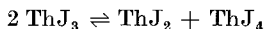
¹⁶ *G. Jantsch* und *H. Grubitsch*, 1. c.

¹⁷ *J. S. Anderson* und *R. W. M. D'Eye*, 1. c.

der Literatur keine ähnlichen Verbindungen von Titan- und Zirkoniumhalogeniden vorkommen, ist dies sehr unwahrscheinlich. Anspruch auf größere Wahrscheinlichkeit hat die Hypothese, daß die Temperatur von 450° zum Abbau des Jodids nicht ausreicht, ihre Steigerung aber bereits eine Disproportionierung des gebildeten Trijodids nach



bzw.



herbeiführt.

Die erhaltene Substanz würde demnach 77% ThJ_3 und 23% ThJ_4 enthalten. Daß hier eine andere Verbindung als Tetrajodid oder metallisches Thorium vorliegt, konnten wir röntgenographisch nachweisen.

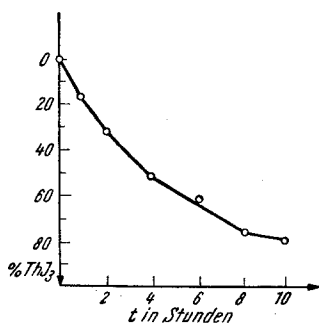


Abb. 3. Thermischer Abbau bei 400°.

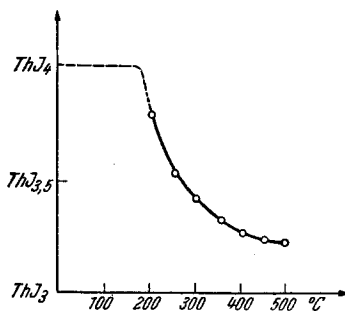


Abb. 4. Isobarer Abbau bei 10^{-4} mm Hg und 10stündiger Abbauezeit.

Nach der Methode von *Ruff* und *Neumann*¹⁸, welche erstmalig Titan(IV)-chlorid und Titan(III)-chlorid mittels Aluminiums reduzierten, versuchten wir das Thorium(IV)-jodid zu Thorium(III)-jodid zu reduzieren. Hierzu verwendeten wir ein Supremaxrohr mit 12 mm Durchmesser von der Form in Abb. 5. Das bei 200° im Vakuum entgaste, reinste Aluminiumpulver wurde zuerst eingewogen und das Rohr bei *A* nach Hinzufügung des Tetrajodids abgeschmolzen, die beiden Komponenten durchmischt und auf 390° erhitzt, welche Temperatur in einem Vorversuch als die günstigste festgestellt worden war. Das sich bildende Aluminium(III)-jodid wird in die Olive *B* sublimiert und das Supremaxrohr bei *C* abgeschmolzen. Der Rückstand wies ein Atomverhältnis von $\text{Th} : \text{J} = 1 : 3,11$ auf, wobei noch unverbrauchtes Aluminium festgestellt werden konnte. Durch mehrmaliges Umschütteln während der 10stündigen Reaktionsdauer kamen wir zu einem schwarzen Produkt der Zusammensetzung $\text{ThJ}_{2,96-3,01}$. Beim Lösen der Substanz in Wasser und Messen des entwickelten Wasserstoffes erhielten wir ein Verhältnis $\text{Th} : \text{H} = 1 : 0,92$ bis 0,94. Durch Zugabe von Aluminium(III)-jodid als Katalysator konnte die Reaktionszeit von 10 Stdn. nicht herabgesetzt werden.

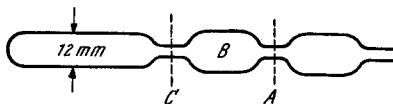


Abb. 5.

¹⁸ *O. Ruff* und *F. Neumann*, *Z. anorg. Chem.* **128**, 81 (1923).

Ähnlich wie *Hayek* und Mitarbeiter¹⁹, welche angeben, daß sie durch Beimischen einer dem Thorium(II)-jodid entsprechenden Menge an metallischem Thorium eine Reduktion zum Dijodid erzielten, mischten wir Thorium(IV)-jodid mit der äquivalenten bzw. der 2fach und der 10fach äquivalenten Menge an metallischem Aluminium, ohne jedoch bis zum Thorium(II)-jodid zu gelangen. Wir erhielten ein Atomverhältnis Th : J = 1 : 2,99 bis 3,01. Auch unsere Versuche, das überschüssige Aluminium erst dem Trijodid beizumengen, führten nach 10stündigem Erhitzen des Gemenges bei 400° zu keinem Ergebnis.

Die Existenz einer zweiwertigen Thoriumverbindung konnte daher weder durch Abbau noch durch Reduktion mit metallischem Aluminium bewiesen werden.

Darstellung von Thorium(IV)-chlorid und seine Reduktion zu niederwertigen Chloriden.

Das Tetrachlorid wurde nach der Methode von *Bourion*²⁰ aus dem Dioxyd, welches durch Umfällen und Glühen bei schwacher Rotglut aus einem Merck-Präparat gewonnen worden war, durch Chlorierung mittels Schwefelchlorür und Chlor bei 560 bis 580° und anschließende Sublimation dargestellt. Es wurden seidenweiße, glänzende, tetragonale Kristalle erhalten, deren Größe stark von der Chlorierungstemperatur abhängig ist. Bei 650 bis 680° erhielten wir z. B. das Tetrachlorid in großflächigen Kristallen mit einer Kantenlänge von 2 bis 3 mm, welche für die geplante Umsetzung mit Aluminium und den thermischen Abbau ungeeignet waren.

Die Reduktion des Tetrachlorids mit Aluminiumpulver wurde in der schon beschriebenen Apparatur bei einer Temp. von 430° vorgenommen. Die Trennung vom Aluminium erfolgte wie beim Thorium(III)-jodid durch Absublimieren des gebildeten Aluminiumchlorids. Das Produkt war fast schwarz und wies ein Atomverhältnis von Th : Cl = 1 : 3,01 auf.

Das Thorium(IV)-chlorid beginnt bereits bei 540° im Hochvak. zu sublimieren. Steigert man die Temp. bis nahe an den Schmp. des Chlorids (770°), so verfärbt sich der im Molybdänschiffchen verbleibende Rückstand dunkel. Zur Verdampfung dieses Rückstandes ist eine Temp. von 1000 bis 1100° notwendig.

Wir versuchten daher, im Tensi-Eudiometer das Thorium(IV)-chlorid zum Thorium(III)-chlorid abzubauen. Bereits bei 150° spaltet das erstere Chlor ab und färbt sich bei 450° dunkel. Die gemessene Chlormenge, welche bei dieser Temp. abgegeben worden war, entspricht einem Rückstand der Zusammensetzung $\text{ThCl}_{3,27}$.

Röntgen- und Elektronenbeugungsaufnahmen von metallischem Thorium, Thoriumoxyjodid, Thoriumtetrajodid, Thoriumtrijodid und Thoriumtetrachlorid.

Infolge der hygroskopischen Eigenschaft der Präparate und der Sauerstoffempfindlichkeit der niederwertigen Halogenide ist das Einfüllen der Substanz in *Mark*-Röhrchen (*Lindemann*-Glas) sehr schwierig. Wir verwendeten daher einen Manipulationskasten, der mit trockener Kohlensäure gespült wurde.

¹⁹ *E. Hayek, Th. Rehner und A. Frank*, l. c.

²⁰ *F. Bourion*, C. r. acad. sci., Paris 148, 171 (1909).

Die Aufnahmen der Substanz wurden mittels Kupferstrahlung bei 5- bis 6stündiger Belichtungszeit, die sich nach Vorversuchen als günstig erwiesen hat, durchgeführt.

Da das Thorium neben einem hohen Atomgewicht auch eine geringe Radioaktivität besitzt, tritt bei den Aufnahmen eine starke Untergrund-

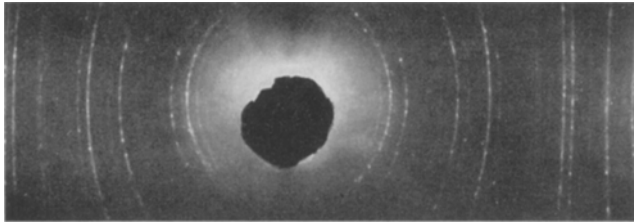


Abb. 6. Thorium metallicum.

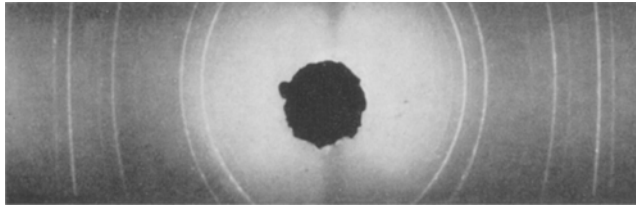


Abb. 7. Thoriumoxyjodid.

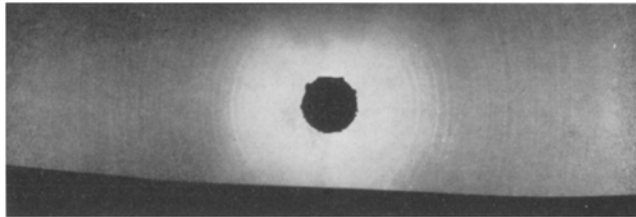


Abb. 8. Thoriumtetrajodid.

schwärzung ein und es muß daher die Schichtdicke zwischen 0,2 und 0,4 mm liegen. Bei Anwendung dickerer Präparate tritt totale Absorption des Röntgenstrahles auf. Größere Schwierigkeiten, ein Präparat herzustellen, das diesen Ansprüchen genügt, traten beim grobkristallinen Thorium(IV)-chlorid auf.

Abb. 6 zeigt das *Debye-Scherrer*-Diagramm von metallischem Thorium (99,8% Th) und läßt schon auf Grund seiner wenigen Beugungslinien erkennen, daß das Metall einem einfachen System angehört. Es kristallisiert kubisch mit einer Elementarkantenlänge von 5,08 Å.

Abb. 7 stellt die Röntgenbeugung des Thoriumoxyjodids, welche ebenfalls die Linien eines einfachen Kristallsystems wiedergibt, dar.

Thoriumtetrajodid weist einen sehr großen Linienreichtum auf und dürfte demzufolge dem tetragonalen System angehören.

Thorium(III)-jodid, nach *Hayek* durch Reduktion des vierwertigen Jodids mit Thorium dargestellt, weist dieselben Linien auf wie das durch Aluminiumgrieß gewonnene.

Elektronenbeugungsaufnahmen konnten wegen der übergroßen Empfindlichkeit von Tetrajodid und Trijodid nicht gemacht werden.

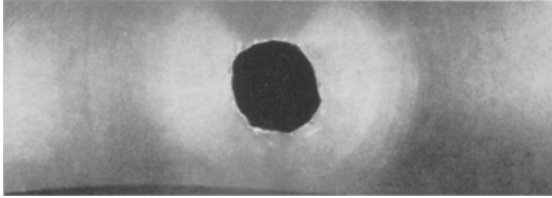


Abb. 9. Thoriumtrijodid (Reduktion mit Aluminiumgrieß).

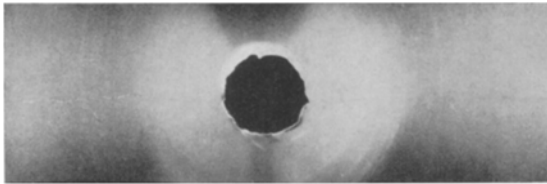


Abb. 10. Thoriumtrijodid (nach *Hayek* mit Thorium metallicum dargestellt).

Bei der Darstellung des Tetrachlorids nach *Bourion*²¹ fällt dieses grobkristallin an, was die Verwendung von 0,8-mm-*Lindemann*-Röhrchen bedingte. Hierbei tritt

1. totale Absorption des Röntgenstrahles ein und
2. zeigen die Kristalle, welche größer als 0,1 mm sind, eine Auflösung der Ringe in Einzelpunkte.

Die Negative wiesen eine starke Untergrundschwärzung mit vielen,

nicht vermeßbaren, in Punkte aufgelösten Linien auf. Da trotz Variation der Darstellungsbedingungen eine mikrokristalline Struktur nicht erreicht werden konnte, und andererseits ein normales Zerreiben infolge der Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Chlorids unmöglich war, wurde dieses in ein mit Glaskugeln gefülltes Rohr abgeschmolzen und mit einem

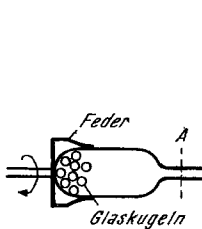


Abb. 11.

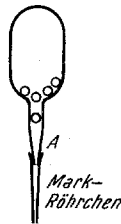


Abb. 12. Mark-Röhrchen.

Elektromotor zur Rotation gebracht, wodurch die Kristalle sehr fein zerrieben wurden. Von der ausgezogenen Spitze des Rohres wurde bei A

²¹ *F. Bourion*, l. c.

(Abb. 12) in dem mit Kohlensäure gefüllten Manipulationskasten ein Stück abgesprengt, ein *Mark*-Röhrchen aufgesteckt und durch leichtes Streichen desselben mit einer Feile das Tetrachlorid, ohne daß es mit Luft in Berührung kommt, in das Röhrchen eingefüllt.

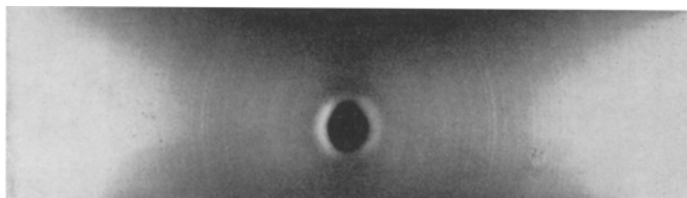


Abb. 13. Thoriumtetrachlorid.

Abb. 13 zeigt die Röntgenbeugung des Tetrachlorids. Die große Anzahl von Linien weist auch hier wie beim Tetrajodid auf ein kompliziertes Kristallsystem hin.

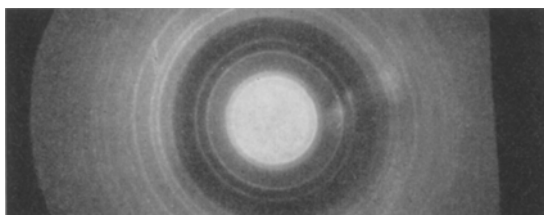


Abb. 14. Thorium metallicum.

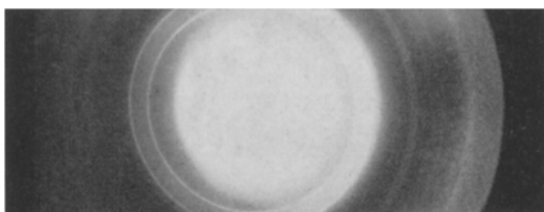


Abb. 15.

Die Wellenlänge λ des Elektronenstrahles berechnet sich aus

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \sqrt{\frac{h^2}{2 m e V}} = \sqrt{\frac{150}{V}} \text{ \AA}.$$

Für 100 kV ergibt sich eine Wellenlänge von $3,873 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$. Es ist daher möglich, die Gitterabstände der Elektronenbeugungsaufnahme auf die Röntgenwellenlänge der Kupferstrahlen mit $1,54 \text{ \AA}$ umzurechnen und zu vergleichen. Infolge der viel kleineren Wellenlänge liegen die Beugungs-

linien näher aneinander, während die Intensitätenfolge in derselben Anordnung wiederkehrt, wie dies bei den Röntgenaufnahmen der Fall ist.

Die Abb. 14 zeigt eine Elektronenbeugung von metallischem Thorium, welches in absol. Alkohol suspendiert und mittels Ultraschalles feinst dispergiert wurde. Mit einer Kapillare brachten wir diese Aufschlämmung von Thorium in Alkohol auf das Häutchen einer 7-Lochblende auf; der Alkohol wurde bei Zimmertemp. verdampft und die Blende in das Elektronenmikroskop eingeführt.

Abb. 15 stellt eine Beugungsaufnahme eines im Hochvak. auf die Blende aufgedampften Thoriumtetrachlorids dar. Es konnte noch nicht entschieden werden, ob es sich hierbei um Tetrachlorid handelt oder ob sich dieses durch einen thermischen Abbau bereits in das schon beschriebene $\text{ThCl}_{3,27}$ umgewandelt hat.

Wir möchten für die Mithilfe bei diesen Arbeiten, insbesondere bei den Röntgen- und Elektronenbeugungsaufnahmen, auch hier den Herren Prof. Dr. *Heritsch*, Priv.-Dozent Dr. *Paulitsch* und Dr. *Grassenick* bestens danken.