

bestimmung eine Methode benutzte, die jeden Fehler durch anhaftende Luft und Feuchtigkeit ausschliesst, und theils darauf, dass die von mir untersuchte Erde wirklich rein war.

Bei den specifischen Wärmemessungen, die ich in Gemeinschaft mit Otto Pettersson vor zwei Jahren ausführte<sup>1)</sup>, benutzten wir eine Thorerde vom specifischen Gewicht 9.861, Molekulargewicht 264 und Molekularvolum 26.77; aus diesen Werthen geht nun hervor, dass dieselbe nicht völlig rein war, denn der reinen Thorerde kommen folgende Werthe zu:

Specifisches Gewicht	Molekulargewicht	Molekularvolum
10.220	264.4	25.87.

Upsala. Universitätslaboratorium, Oktober 1882.

#### 477. L. F. Nilson: Ueber metallisches Thorium.

[Der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm den 13. September 1882 mitgetheilt<sup>2)</sup>].

(Eingegangen am 23. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

##### 1. Einleitung.

Nachdem Berzelius<sup>3)</sup> 1829 die Thorerde entdeckt hatte, stellte er gleich Versuche an, um den neuen Grundstoff durch Erhitzen von Chlorthorium, Kaliumthoriumchlorid oder -fluorid mit Kalium zu isoliren. Das wasserfreie Chlorid, das er in einem Porzellanrohr durch heftiges Glühen von Thorerde und Kohlenstoff in trockenem Chlorgas darstellte, ergab ihm das beste Resultat und, weil die bei der Reduktion entstehende Hitze nicht sehr heftig war, konnte er ganz getrost in gläsernen Gefässen arbeiten. Aus dem Reduktionsprodukte zog Wasser Chlorkalium und überschüssiges Kalium aus und liess das Thorium zurück. Es bildete ein dunkel bleigraues Pulver, welches beim Reiben metallischen Strich gab und den Glanz des Aluminiums annahm. Weder von kaltem noch von warmem Wasser wurde es verändert. An der Luft entzündete es sich noch lange unter der Glühhitze und verbrannte mit ungewöhnlich glänzender Feuererscheinung zu schneeweisser Erde. Mit verdünnter Schwefelsäure trat Wasserstoffentwicklung ein, welche jedoch bald auch in der Hitze aufhörte, sodass das Metall damit digerirt werden konnte ohne bedeutend angegriffen zu werden, doch ging die Auflösung nach längerer Einwirkung vollständig vor sich. Fluorwasserstoffsäure wirkte ebenso

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1461.

<sup>2)</sup> Öfvers. af K. Swenska Wet. Akad. Förhandl. 1882, No. 7.

<sup>3)</sup> K. Swenska Wet. Akad. Handb. 1829.

ein, Salpetersäure noch weniger, aber in Salzsäure löste sich das Thorium in der Kälte langsam, in der Wärme rasch auf.

Während seiner 1861 veröffentlichten Untersuchung der Thorerde und ihrer Salze beschäftigte sich Chydenius <sup>1)</sup> auch mit Versuchen, das metallische Thorium darzustellen. Auch ihm gelang die Reduktion am besten durch Zusammenschmelzen von Kalium oder Natrium mit wasserfreiem Chlorthorium, weniger gut mit dem Doppelfluoride. Er suchte auch auf galvanischem Wege das Chlorid zu zerlegen, hatte aber dabei gar keinen Erfolg, theils weil die Verbindung sehr schwer schmelzbar war und theils weil dieselbe aus der Luft sehr schnell Wasser absorbiert und damit in der Hitze Thorerde und Chlorwasserstoff gab. Die Eigenschaften des von ihm gewonnenen Reduktionsproduktes, welches er für Thoriummetall hielt, stimmen in Bezug auf sein Verhalten zu Säuren nicht mit Berzelius' Angaben überein, denn dasselbe löste sich leicht sowohl in Schwefelsäure als Salpetersäure und Königswasser, zu Chlorwasserstoffsäure zeigte es ein verschiedenes Verhalten, indem ein Präparat schon in gelinder Hitze davon leicht aufgenommen wurde, ein anderes dagegen fast unverändert darin zurückblieb. Das specifische Gewicht des Produktes fand er in zwei Versuchen = 7.657 und 7.795.

Soweit es mir bekannt ist, sind weitere Versuche, das Thoriummetall zu isoliren, als die schon angeführten, bisher nicht angeführt. Indem ich dieselben nun wieder aufnahm, gab mir das reichliche, reine Thoriummaterial, welches ich nach vorhergehendem Aufsatze dargestellt hatte, gegründete Hoffnung erfolgreicher Arbeit; wenn dies der Fall und ein hinreichend reines Thoriummetall gewonnen wurde, so wäre damit auch die interessante Frage nach der wahren Atomigkeit des Thoriums wahrscheinlich gelöst.

## 2. Darstellung des Thoriums.

Der Erfahrung zufolge, welche bei Darstellung des Berylliums <sup>2)</sup> gewonnen wurde, habe ich mich genöthigt gesehen, die Anwendung wasserfreien Chlorthoriums zur Reduktion des Metalls aufzugeben. Eben so wenig wie man durch Glühen der Beryllerde mit Kohle im Chlorgas in Röhren von Porzellan oder Glas reines Chlorberyllium erhalten konnte, weil diese Verbindung die Gefässe angriff und von Bestandtheilen darin verunreinigt wurde, eben so wenig wagte ich anzunehmen, dass ein reines Thoriumchlorid sich unter ähnlichen Umständen darstellen liesse. Die oben erwähnten Beobachtungen, welche Chydenius bei seinen Versuchen machte, das Chlorid auf gal-

<sup>1)</sup> Kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter. Dissert. acad. Helsingfors 1861.

<sup>2)</sup> L. F. Nilson u. Otto Pettersson, Wiedemann's Ann. 4, 554.

vanischem Wege zu zerlegen, entfernt auch jeden Gedanken, das Metall nach dieser Methode zu gewinnen. Da die Reduktion also durch Erhitzen mit Alkalimetall vorgenommen werden musste und da ferner das Kaliumthoriumfluorid nach den übereinstimmenden Angaben von Berzelius und Chydenius sich dazu mit Erfolg nicht anwenden liesse, so blieb es mir nur übrig, das Kaliumthoriumchlorid zur Reduktion zu benutzen, eine Verbindung, welche Berzelius hierzu anwendbar erklärt hat.

Zur Darstellung des Doppelchlorids wurde reine Thoriumsulfatlösung mit Kaliumhydrat gefällt und gekocht, das Hydrat gewaschen, nach Lösung in Salzsäure wieder gefällt, um die letzten vorhandenen Spuren von Schwefelsäure<sup>1)</sup> sicher zu entfernen, dann vollständig durch Dekantiren mit Wasser gewaschen und endlich in Salzsäure gelöst. Diese Lösung, mit zwei Molekülen Chlorkalium auf jedes Molekül Thoriumchlorid versetzt und im Platingefäss eingedampft, ergab einen Rückstand, der über freiem Feuer vorsichtig getrocknet wurde, wobei die Masse sich anfangs stark aufblähte. Während der Erhitzung wurde dieselbe zerrieben, der pulverförmige Rückstand löste sich klar in Wasser auf und enthielt also ganz unzerlegtes Thoriumchlorid. Um auch Spuren von Feuchtigkeit daraus zu entfernen, wurde die so getrocknete Verbindung in ein Glasrohr gebracht und darin fast zum Glühen in einem Strome trocknen Chlorwasserstoffgases erhitzt, aus concentrirter Schwefelsäure und sublimirtem Chlorammonium nach von Konincks<sup>2)</sup> Vorschläge entwickelt. Die rückständige, weisse, lockere, völlig wasserfreie Verbindung löste sich in Wasser fast vollständig auf und die Angabe Berzelius', dass dieselbe unter diesen Umständen so unzerlegt sich erhalten liesse, dass man sie zur Reduktion des Thoriums benutzen konnte, war damit auch bestätigt.

Sowohl Berzelius als Chydenius nahm die Reduktionsversuche in Glasröhren vor. Aus leicht verständlichen Gründen ist es jedoch unter solchen Umständen unmöglich, reines Metall, ja nicht einmal ein Präparat solcher Reinheit zu erhalten, dass dasselbe zum Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Thoriums dienen kann. Die Widersprüche, betreffend das Verhalten des so dargestellten Metalls gegen Säuren, welche oben angeführt sind, zeugen unstreitig davon. Versuche, metallisches Beryllium auf diese Weise darzustellen<sup>3)</sup>, führten nur ein im höchsten Grade unreines Produkt herbei und erst durch Anwendung eines zu dem Zwecke besonders construirten und mit Schraubendeckel verschliessbaren Cylinders aus Schmiedeeisen wurde

<sup>1)</sup> Durch zweimal erneutes Fällen einer solchen Lösung mit überschüssigem Ammoniak in der Hitze gelingt dies nicht.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 19, 467.

<sup>3)</sup> L. F. Nilson u. Otto Pettersson, a. a. O.

ein recht reines Metall erhalten. Dieses Verfahren benutzte ich nun auch zur Reduktion des Thoriums um so viel lieber, als die Brauchbarkeit der Methode durch Zimmermann's <sup>1)</sup> vor Kurzem veröffentlichte Untersuchung über Uran die schönste Bestätigung gewonnen hat. In einem Apparate von eben derselben Konstruktion und denselben Dimensionen wie derjenige, welcher uns zur Darstellung des Berylliums vor vier Jahren diente, ist es ihm nämlich gelungen, grössere und geringere silberglänzende Kugeln von völlig reinem Uranmetall darzustellen, dessen Reduktion, wie bekannt, mit grossen Schwierigkeiten bisher verbunden war.

Nachdem ich durch mehrere vorläufige Versuche die Umstände näher kennen gelernt hatte, unter welchen die Operation am besten vor sich geht, gelang mir die Reduktion des Thoriums sehr gut auf folgende Weise. Nachdem das Kaliumthoriumchlorid soeben in Chlorwasserstoffgas ausgetrocknet und der Ueberschuss davon mit trockenem Wasserstoffgas daraus entfernt war, wurden zunächst einige Gramm reines, wasserfreies Chlornatrium, dann das Doppelchlorid in wechselnden Schichten mit Natrium, welches durch Pressen zwischen Fliesspapier von anhängender Naphta befreit war, in den Cylinder gebracht, das Gemisch möglichst hart mit einem in die Höhlung des Apparats passenden Piston zusammengepresst und oben noch so viel Chlornatrium hineingefüllt, als der Cylinder fasste, sodass der mittlerweile erhitzte Schraubendeckel aufgeschraubt werden konnte, und derselbe dann schleunig bis auf mässiges Rothglühen in einem unterdessen erhitzten Windofen erhitzt; so war die Reduktion in 15 Minuten vollendet. Es ergiebt sich von selbst, dass die Beschickung des Tiegels möglichst rasch und ohne Zeitaufwand vollbracht wurde. Von Gewicht ist, dass die Erhitzung nur von kurzer Dauer ist; falls nämlich der Apparat nicht völlig luftdicht schliesst, was ja leicht zutreffen kann, so wird das glühende Metall der stetig eindringenden Luft ausgesetzt und also oxydirt. Höher als auf mässige Rothgluth zu erhitzen hilft nichts, weil nicht einmal nach Anwendung voller Weissgluth die geringste Zusammenschmelzung des Metalls sich wahrnehmen liess, wovon ich mich durch verschiedene vorläufige Versuche überzeugte.

Der Inhalt des Tiegels wurde nach dem Erkalten desselben mit Wasser behandelt, welches die Chloride auszog, anfangs in Folge überschüssigen Natriums unter explosionsartiger Wasserstoffentwicklung, und das reducirte Thorium zurück liess. Dasselbe wurde wiederholt mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute an Thorium ist diesem Verfahren nach nahezu quantitativ. Da Sauerstoff bei der Reduktion nicht völlig ausgeschlossen war, und das reducirte Metall, wie schon erwähnt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 847.

nicht zum Schmelzen gebracht werden kann, so wäre es ja ganz natürlich, wenn der Theil desselben, der im Tiegel nicht vollständig von dem geschmolzenen Chlornatrium gedeckt wurde, mehr oder weniger mit Thorerde gemengt wurde. In Folge dessen sammelte ich dasjenige Metall besonders auf, welches im oberen Theile des Cylinders angetroffen wurde und die genannte Voraussetzung, betreffend den Sauerstoffgehalt derselben, wurde wirklich bestätigt, wie unten näher angeführt werden soll. Das so gesammelte Metallpräparat war lange nicht so glimmend wie das übrige.

### 3. Eigenschaften des Thoriums.

Nach vorstehender Darstellungsmethode wird Thorium in Form von einem grauen, glimmerndem Pulver erhalten. Unter dem Mikroskope zeigt es sich aus lauter kleinen, dünnen, sechsseitigen, innig verwachsenen Tafeln oder Lamellen zusammengesetzt, die kleinsten Krystalle sind grau und wenig glänzend, die grösseren haben dagegen einen an Silber oder Nickel erinnernden Glanz und da mehrere derselben zu ziemlich grossen und hauptsächlich nach einer Richtung ausgebreiteten Aggregaten vereinigt sind, so sieht man sie mit dem blossen Auge in Form von deutlichen Schüppchen, welche dem Metallpulver das glimmernde Aussehen verleihen. Die Krystalle sind augenscheinlich spröde und geben beim Reiben mit polirtem Achat einen silberglänzenden Strich. An der Luft bleibt das Thorium sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als bei 100—120° unverändert. Erhitzt man es höher, so entzündet es sich schon lange unter der Glühhitze und verbrennt mit der glänzendsten Feuererscheinung zu schneeweissem Oxyd. Als das Metall in einem Platinschiffchen mit Sauerstoff erhitzt wurde, verbrannte es momentan mit einem Glanze, der das Auge wenigstens eben so wie das Magnesiumlicht blendete. Streut man Thoriumpulver in die Brennerflamme, so entstehen unzählige leuchtende Sternchen von dem allerlebhaftesten Glanze. Das Thorium hat also bei höheren Wärmegraden ein grosses Vereinigungsstreben zum Sauerstoff und schon aus diesem Grunde ist es mit Schwierigkeiten verbunden, dasselbe im geschmolzenen Zustande zu erhalten; so liess dasselbe bei Schmelzversuchen unter Chlornatrium in Schlösing's Ofen nur Thorerde zurück. Das Thoriummetall ist auch ohne Zweifel äusserst schwer schmelzbar, was theils daraus deutlich erhellt, dass beim Verbrennen in Sauerstoff kein Theil desselben in's Schmelzen gerieth, obwohl die dabei entwickelte Hitze, nach dem überaus lebhaften Glanze und der momentanen Oxydation zu urtheilen, ausserordentlich hoch sein muss, was theils auch daraus hervorgeht, dass bei den erwähnten vorläufigen Versuchen eine Zusammenschmelzung des

reducirten Metalls zu Kugeln auch bei der intensivsten Hitze, die ein Windofen hervorzubringen vermochte, durchaus nicht wahrgenommen werden konnte.

In Chlorgas erhitzt, wird das metallische Thorium unter grosser Wärme- und Lichtentwicklung vollständig und leicht in schneeweisses Sublimat von Chlorid übergeführt; in Bromdampf verbrennt es ebenso mit lebhafter Feuererscheinung zu Thoriumbromid, welches sublimirt, und gleichfalls wird Thorium von Joddampf unter sehr schönem und dauerndem Funkensprühen in Thoriumjodid übergeführt, welches die Wände des Gefässes bekleidet. Erhitzt man Thorium mit Schwefel in einem Glaskölbchen, so verdampft der Schwefel, ehe das Metall im Dampfe zu schwarzem Schwefelthorium mit grosser Feuerentwicklung verbrennt; die Reaktion erfordert also eine Hitze, die etwas höher liegt als der Siedepunkt des Schwefels. Auch die Verbrennungen mit Chlor, Brom und Jod dürften einen ungefähr gleich hohen Wärmegrad erfordern. Zum Schwefel scheint Thorium ein ausgeprägtes Vereinigungsstreben zu haben, denn ich erhielt bei einer Reduktion des Metalls mit Natrium aus Kaliumthoriumchlorid, welches nicht völlig von Schwefelsäure<sup>1)</sup> frei war, ein Produkt, das in einem Strom von Sauerstoff erhitzt Schwefeldioxyd entwickelte und sogar freien Schwefel sublimiren liess.

Von Wasser wird Thorium unter keinen Umständen verändert.

Uebergiesst man Thorium mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt in der Kälte eine sehr schwache Wasserstoffentwicklung ein, die zwar in der Hitze etwas lebhafter wird, aber die Säure wirkt auch dann sehr langsam ein; concentrirte Schwefelsäure greift in der Wärme das Thorium unter schwacher Entwicklung von Schwefeldioxyd an, erkennbar theils am Geruch, theils mit einem Papier, durchfeuchtet mit Eisenchlorid- und Ferricyankaliumlösung. Die Einwirkung der Säure geht nur sehr langsam vor sich, so dass es vielleicht möglich wäre, wie Berzelius schon bemerkte, das Thorium von beigemengter Thorerde durch Erhitzen mit Schwefelsäure zu befreien.

Beim Behandeln des Thoriums mit verdünnter Salpetersäure tritt eine äusserst schwache Gasentwicklung ein, welche in der Wärme etwas erhöht wird, um bald gänzlich aufzuhören; concentrirte Salpetersäure scheint noch weniger einwirken zu können. Dass die Salpetersäure das Thoriummetall also nahezu unangegriffen zurücklässt, ist um so bemerkenswerther, als das Metall bei höherer Temperatur eine so ausgeprägte Verwandtschaft zu Sauerstoff hat.

---

<sup>1)</sup> Es wurde nämlich durch wiederholtes Fällen des Thoriumfulfats mit Ammoniak und Lösen des Hydrats in Chlorwasserstoffsäure bereitet; dass dabei ein wenig Schwefelsäure beim Hydrate bleibt, ist schon oben erwähnt.

Chlorwasserstoffsäure übt eine kräftige Einwirkung auf Thoriummetall aus; in verdünntem Zustande entwickelt sich schon in der Kälte ein mässiger Wasserstoffgasstrom, der in der Wärme sehr lebhaft wird, ohne dass jedoch vollständige Lösung des Metalls einzutreten scheint; dazu ist ohne Zweifel eine lange andauernde Einwirkung der Säure von Nöthen, die relativ grösseren Krystallblättchen scheinen nämlich dem Angriff der verdünnten Säure recht lange widerstehen zu können. Rauchende Chlorwasserstoffsäure bewirkt dagegen eine sehr schnelle und vollständige Lösung des Thoriums; falls Thorerde darin beigemengt vorkommt, bleibt sie als in der Säure unlöslich zurück.

Königswasser greift das Metall heftig in der Kälte, noch heftiger in der Wärme an und bewirkt leicht die Lösung desselben.

Die Alkalihydrate sind ohne sichtbare Einwirkung auf Thorium.

Das Verhalten des metallischen Thoriums zu den verschiedenen Säuren stimmt dem Gesagten nach mit den Angaben von Berzelius vollkommen überein; das von ihm reducirte Metall muss also von grosser Reinheit gewesen sein, während Chydenius dagegen nur ein mit vorwaltenden Verunreinigungen gemengtes Thorium zur Verfügung gehabt haben mochte.

#### 4. Specifisches Gewicht des Thoriums.

Nach demselben Verfahren, welches zur specifischen Gewichtsbestimmung der Thorerde benutzt wurde<sup>1)</sup>, bestimmte ich auch das specifische Gewicht des Thoriums. Das dazu angewandte Benzol hatte eine Dichte von 0.8732 nach folgenden überaus wohl übereinstimmenden Wägungen von Wasser und Benzol in Pyknometern nach Sprengel, welche mit Hülfe derselben Wage und derselben Gewichte ausgeführt wurden, die ich bei dem im vorhergehenden Aufsätze erwähnten Verhalten benutzte; auch die Versuchstemperatur wurde mit einem und demselben Thermometer auf's genaueste zu + 17° bestimmt.

##### Specifisches Gewicht des Benzols.

1. Pyknometer + Wasser . . . . .	44.4061 g
Pyknometer . . . . .	25.7061 »
Pyknometer mit Verschluss + Benzol	42.8003 »
Pyknometer mit Verschluss . . . . .	26.4739 »
2. Pyknometer mit Verschluss + Benzol	43.3831 »
Pyknometer mit Verschluss . . . . .	27.0546 »
3. Pyknometer + Wasser . . . . .	23.7967 »
Pyknometer + . . . . .	13.8506 »
Pyknometer mit Verschluss + Benzol	23.3054 »
Pyknometer mit Verschluss . . . . .	14.6208 »

<sup>1)</sup> Siehe vorhergehenden Aufsatz.

Daraus erhält man das specifische Gewicht des Benzols bei + 17° C.

$$1 = 0.8731$$

$$2 = 0.8732$$

$$3 = 0.8732$$

$$\text{Mittel} = 0.8732.$$

In diesem Benzol bestimmte ich das specifische Gewicht des Thoriummetalls mit Hülfe derselben Instrumente, die zu obigen Versuchen dienten, und bei genau derselben Temperatur. Diese Zahlen sind also unter genau gleichen Umständen gewonnen und müssen folglich als möglichst richtige Ausdrücke der gesuchten Werthe angesehen werden.

#### Versuch 1.

Eingewogenes Thoriummetall . . . . .	2.1966 g
Gewicht des Gefässchens an der Luft . . . . .	1.6809 g
Gewicht des Gefässchens in Benzol . . . . .	1.1281 g
Gewicht des Gefässchens und des Thoriums in Benzol	3.1505 g

#### Versuch 2.

Eingewogenes Thoriummetall . . . . .	3.0131 g
Gewicht des Gefässchens an der Luft . . . . .	1.6810 g
Gewicht des Gefässchens in Benzol . . . . .	1.1275 g
Gewicht des Gefässchens und des Thoriums in Benzol	3.9012 g

#### Versuch 3.

Eingewogenes Thoriummetall . . . . .	2.5709 g
Gewicht des Gefässchens an der Luft und in Benzol	
= Versuch 2	
Gewicht des Gefässchens und des Thoriums in Benzol	3.4902 g.

Das zu diesen Versuchen angewandte Metall war nach vollständigem Auswaschen mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether bei etwa 110—120° getrocknet. In den Versuchen 1 und 2 ist dasjenige Metall untersucht, welches nach der Reduktion im Tiegel völlig vom geschmolzenen Chlornatrium umschlossen war, im Versuche 3 wieder Metall, welches im oberen Theile der Höhlung wiedergefunden wurde. Es berechnet sich nun das specifische Gewicht des Metalls nach

1.	2.	3.
11.0102	10.9901	10.7824.

Die beiden Metallpräparate zeigten also einige Verschiedenheit in Bezug auf das specifische Gewicht. Da das specifische Gewicht der Thorerde nach vorhergehendem Aufsatze = 10.220 ist, so wird der geringere Werth des Versuchs 3 dadurch erklärt, dass das dazu benutzte Metall von der Erde verunreinigt war; oben ist schon angezeigt,



dass dies nach den bei der Reduktion obwaltenden Umständen gerade der Fall sein mochte.

Um zu entscheiden, wie viel Thorerde sich in dem Thoriummetall vom specifischen Gewicht 10.7824 vorfinden könnte, wurden 0.51 g desselben nach dem Trocknen bei 110—120° in einem Platinschiffchen eingewogen und im Sauerstoffgas erhitzt, der durch ein Glasrohr langsam geleitet wurde und worin das Metall, wie schon erwähnt, mit blendend weissem Lichte zu schneeweissem Oxyde momentan verbrannte. Das Oxyd wog 0.5666 g und zeigte auch unter dem Mikroskope die schneeweisse Farbe, doch mit einigen kleinen gelblichen Punkten, welche wahrscheinlich von spurenweise vorhandenem Eisenoxyd herrührten; der aufgenommene Sauerstoff beträgt also 0.0566 g, wovon 0.41106 g Thoriummetall zu Thorerde oxydirt werden können. Das eingewogene Thoriummetall besteht also, wenn man auf die möglicherweise darin vorhandenen Spuren von Eisen keine Rücksicht nimmt, aus 0.41106 g Thorium und 0.09894 g Thorerde oder in Procent 80.6 Thorium und 19.4 Thorerde. Nachdem nun die specifischen Gewichte sowohl der Thorerde als auch dieses Gemisches von Thorerde und Thoriummetall bekannt waren, so liess sich das specifische Gewicht des reinen Thoriums daraus berechnen, unter der Annahme, dass eine dritte Substanz sich im Gemische nicht vorfände. Man findet auf diese Weise den Werth für reines Thoriummetall = 10.9178; derselbe ist, wie man ersieht, ein wenig geringer als derjenige des anderen Metallpräparats, oder 11.000, und in Folge dessen möchte man annehmen können, dass das Metallpräparat mit dem letzteren specifischen Gewichte nur reines oder wenigstens nahezu reines Thorium enthält. Der kleine Unterschied zwischen dem berechneten und gefundenen Werthe kann übrigens durch die Anwesenheit von ein wenig Eisen in dem oxydhaltigen Metalle erklärt werden, das darin, dem Aussehen des daraus dargestellten Oxyds unter dem Mikroskope nach zu urtheilen, vermuthlich vorkam, und natürlich die Dichte etwas erniedrigt.

Die Frage nach dem wahren specifischen Gewichte des Thoriums wäre natürlich durch eine sorgfältige Analyse des reineren Metalls sehr leicht gelöst; diese Untersuchung mag indessen anstehen bis die specifische Wärme desselben bestimmt ist. Zu dieser Arbeit werde ich übergehen, sobald die Jahreszeit die Anwendung des Eis calorimeters erlaubt, und werde dann nicht unterlassen das Resultat derselben mitzutheilen.

Aus dem oben gefundenen specifischen Gewicht des Thoriums erhellt deutlich, dass das von Chydenius dargestellte Metall von der Dichte 7.657—7.795 mit fremden Stoffen sehr verunreinigt gewesen sein musste. Diese Stoffe stammen natürlich aus dem Glasgefäss, worin die Reduktion vorgenommen wurde. Schon aus dem Verhalten des Produktes zu Chlorwasserstoffsäure konnte man den Schluss ziehen,

dass dasselbe nicht homogen war, denn ein Präparat löste sich darin leicht, ein anderes dagegen gar nicht.

Nachdem nunmehr sowohl das Aequivalent des Thoriums genau und die Dichte desselben wenigstens annähernd bekannt sind, ist man auch, unter der Annahme, dass das Thorium tetravalent ist, im Stande, einen Ausdruck für das Atomvolumen desselben zu erhalten. Dies wird dann = 21.1. Sieht man nach, mit welchen Grundstoffen Thorium in dieser Hinsicht übereinstimmt, so findet man, dass die Atomvolumina des Zirconiums, des Cers, des Lanthans und des Didyms durch nahezu dieselbe Zahl ausgedrückt sind<sup>1)</sup>:

Th . . . . .	21.1
Zr . . . . .	21.7
Ce . . . . .	21.1
La . . . . .	22.6
Di . . . . .	21.5.

Ich kann nicht umhin, in dieser Uebereinstimmung der Atomvolumen der Metalle, welche wohl kaum als ein Werk des Zufalls angesehen werden kann, eine Bestätigung der Ansicht zu finden, die aus meinen Untersuchungen über die Salze der selenigen Säure<sup>2)</sup>, über verschiedene Chloroplatinate<sup>3)</sup>, über eine ganze Reihe Chloroplatiniten<sup>4)</sup> u. s w. ungezwungen hervorgegangen ist, dass nämlich die seltenen Erdmetalle eine Reihe vierwerthiger Grundstoffe bilden.

Vielleicht giebt es noch eine Analogie zwischen dem Thorium und anderen, entschieden vierwerthigen Grundstoffen. Hr. Prof. Brögger hat nämlich die krystallographische Untersuchung des metallischen Thoriums gütigst übernommen; zufälliger Weise verhindert dieselbe schon jetzt zum Abschluss zu bringen, hat er mir indessen mitgetheilt, »dass das Thorium in scheinbar hexagonalen und mit einander innig verwachsenen Tafeln mit Abstumpfung schmaler Pyramidenflächen krystallisirt ist. Die grössten Einzelkrystalle sind im Durchmesser nur 0.15 mm, die Pyramidenflächen höchstens 0.01 mm breit. Eine Messung am Websky'schen Goniometer gab jedoch für den Winkel der scheinbar basischen Fläche zu einer Pyramidenfläche den Winkel 109.33°, was möglicherweise auf eine reguläre Combination deutet«. Er setzt unverzüglich die Messungen fort, um damit, falls es überhaupt möglich ist, zu entscheiden, ob dies in der That der Fall ist und somit eine Isomorphie des metallischen Thoriums mit Diamant und Silicium vorliegt.

<sup>1)</sup> Lothar Meyer, *Moderne Theorien der Chemie*, 1880, 141.

<sup>2)</sup> *Nova Acta R. Soc. Sc. Upsal.*, 1875.

<sup>3)</sup> *Journ. f. prakt. Chem.* [2] 15, 177.

<sup>4)</sup> *Ebendas.* [2] 15, 270.

Bei mehreren Arbeiten, welche diesem und dem vorigen Aufsätze zu Grunde liegen, bin ich durch Stud. Edward Åberg in wirksamster Weise unterstützt worden, und es ist mir deshalb eine besondere Freude, ihm meinen besten Dank dafür zu sagen.

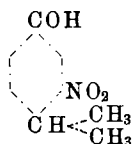
Uppsala, Universitätslaboratorium, Oktober 1882.

#### 478. Oskar Widman: Ueber eine Synthese von Indol aus Cuminol.

(Eingegangen am 25. Oktober.)

Durch seine ausgezeichneten Untersuchungen über die Derivate der Orthonitrozimmsäure hat Baeyer gezeigt, dass die Sauerstoffatome einer Nitrogruppe in Reaktion mit einer Seitenkette in ein Benzolderivat eintreten können, wenn diese in der Orthostellung zu der Nitrogruppe steht. Diese Reaktion, die schon äusserst wichtige Resultate gegeben hat, ist bisher nur in der Zimmtreihe studirt worden, d. h. wo die Seitenkette aus dem Acrylsäurereste  $\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  oder Propiolsäurereste  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$  besteht. Da es indessen von grossem Interesse wäre zu erfahren, ob auch andere, ungesättigte Seitenketten auf entsprechende Weise reagiren können, habe ich eine Untersuchung in dieser Richtung begonnen.

Ein Körper, der für diesen Zweck als Ausgangsmaterial angewendet werden könnte, ist das Nitrocuminol, das die Nitrogruppe in der Metastellung hinsichtlich der Aldehydgruppe und somit in der Orthostellung der Propylgruppe nach folgender Formel enthält:



da nämlich die Cuminsäure nach den letzten Untersuchungen von R. Meyer als ein Isopropylderivat aufgefasst werden muss. Nun giebt es freilich keinen Grund zu erwarten, dass die Isopropylgruppe als solche Neigung auf die Nitrogruppe zu reagiren zeigen würde; wenn es aber gelang, dieselbe in eine ungesättigte Gruppe überzuführen, wäre schon die Analogie mit der Zimmsäure und damit auch die Aussicht das Ziel zu erreichen, grösser. Ein Mittel dazu bietet R. Meyer's Methode für direkte Hydroxylierung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Gelänge es diese Methode