Aequivalent des Thoriums. Im zweiten Bande dieser Zeitschrift S. 475 habe ich berichtet, dass Chydenius das Aequivalent des Thoriums zu 59,16 gefunden hat, d. h. übereinstimmend mit Berzelius, — aber auch angeführt, dass die wenig übereinstimmenden Zahlen, welche bei Analyse verschiedener Thorerdesalze erhalten wurden, zur Feststellung einer Mittelzahl nicht zulässig erscheinen. M. Delafontaine *) hat eine neue Arbeit über das Aequivalent des Thoriums ausgeführt und ist dabei zu einem merklich abweichenden Resultate gelangt. Die Thorerde, deren er sich bediente, war theils aus Orangit von Aröe, theils aus Thorit von Lövön erhalten. Zur Darstellung bediente sich der Verf. des Verfahrens, welches Marignac für die Behandlung des Cerits vorgeschlagen hat, d. h. das fein gepulverte Mineral wurde mit Wasser befeuchtet und mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Bildung eines halbflüssigen Teiges versetzt. Die von selbst eintretende Erhitzung genügte um einen grossen Theil der überschüssigen Schwefelsäure zu verdampfen. Die rückständige Masse, auf 400—500° erhitzt, bis saure Dämpfe nicht mehr entweichen, gab, als sie in kleinen Portionen in kalt gehaltenes und fortwährend umgerührtes Wasser eingetragen wurde, an dieses alle löslichen Salze ab. Aus dem Filtrate schied sich, beim Concentriren und Erhitzen im Wasserbade, in heissem Wasser wenig lösliche schwefelsaure Thorerde ab. Der Niederschlag wurde zum Behufe der Reinigung wieder in kaltem Wasser gelöst, dann durch Erhitzen ausgeschieden, und diese Behandlung wiederholt, bis der Niederschlag beim Glühen eine vollkommen weisse Erde zurückliess. (Die Mutterlaugen von allen diesen Krystallisationen schieden bei der Behandlung mit schwefelsaurem Kali die noch in ihnen enthaltene kleine Menge von Thorerde als schwefelsaures Thorerde-Kali aus.)

Die nach angegebener Art erhaltene schwefelsaure Thorerde war schwer, weiss, käsig und bestand aus einer Menge äusserst kleiner, verfilzter Nadeln, — mit einer kleinen, zu ihrer vollständigen Auflösung unzureichenden Menge Wasser in Berührung verwandelte sie sich innerhalb eines oder zweier Tage in klare, farblose, dem schief-rhombischen System angehörende, an den Enden zugespitzte Prismen.

Zur Bestimmung des Aequivalents verwandte der Verf. das niedergeschlagene und bei 100° getrocknete Salz, weil es nicht wie das

*) Archives des sciences phys. et naturelles 18. 343. — Ann. d. Chem. u. Pharm. 131. 100.

krystallisirte zum Verwittern geneigt und doch auch nicht hygroskopisch ist. Als Beweis der Reinheit diene ihm der Umstand, dass bei der letzten Umkrystallisation der gelöst bleibende Theil genau dieselbe Zusammensetzung hatte wie der ausgeschiedene.

Das bei 100° getrocknete gefällte Salz gab bei 400—450° C. erhitzt (wobei es seine Löslichkeit in kaltem Wasser vollständig behielt) 15,80, 15,66 und 15,59 Proc. Wasser ab. Der wasserfreie Rückstand hinterliess, zum lebhaften Rothglühen erhitzt bis das Gewicht constant blieb, reine Thorerde und zwar gaben

I.	0,869 Grm.	. . .	0,541 Thorerde.
II.	1,167 „	. . .	0,776 „
III.	1,116 „	. . .	0,694 „

Hieraus berechnet sich bei der Annahme, dass in dem Salze 1 Aequivalent Thorerde mit 1 Aequivalent Schwefelsäure verbunden ist, das Aequivalent der Thorerde zu

	O = 100		H = 1
I.	824,7	. . .	65,976
II.	823,1	. . .	65,848
III.	822,3	. . .	65,784
Mittel	823,3	. . .	65,864

und — wenn man die Formel der Thorerde als ThO annimmt — so wie es Berzelius gethan — das Aequivalent des Thoriums zu 723,3 oder 57,864 —. Da Berzelius für das Thorium als Mittelzahl 745 oder, wenn man bei Berechnung seiner Versuche die jetzt für Schwefel, Baryum und Kalium angenommenen Aequivalente zu Grunde legt, 741,3, beziehungsweise 59,3 fand, so führte Delafontaine noch eine Reihe weiterer Analysen aus, wobei er theils die bei 100° getrocknete schwefelsaure Thorerde glühte, theils ihre wässrige Lösung durch oxalsaures Ammon fälltte, die oxalsaure Thorerde durch Glühen in reine Thorerde umwandelte und aus dem Filtrate die Schwefelsäure durch Chlorbaryum fälltte. *)

Da diese weiteren Analysen nicht eigentlich zur Bestimmung des Aequivalentes, sondern nur zur Bestätigung der Richtigkeit des von dem Verf. gefundenen dienten, so führe ich mit Weglassung der Einzelzahlen

*) Eine directe Fällung der wässrigen Lösung der schwefelsauren Thorerde durch Chlorbaryum hielt er für unzulässig, weil er fürchtete, es möchte sich dem schwefelsauren Baryt schwefelsaure Thorerde beimischen, vergleiche meine Bemerkung auf S. 525.

nur an, dass er in dem bei 100° getrockneten Salz im Mittel von 14 Bestimmungen (wobei die oben erwähnten 3 nochmals mitgezählt sind) 52,51 Proc. Thorerde fand; bei den durch Glühen ausgeführten Bestimmungen betrug das Minimum 52,13, das Maximum 52,96, — bei der Analyse auf nassem Wege war das Minimum 52,13, das Maximum 52,83. Drei Schwefelsäurebestimmungen lieferten 32,19, — 32,16 und 31,41 im Mittel 31,92 Proc.

Die Rechnung

$$31,92 : 52,51 = 1 \text{ Aequivalent Schwefelsäure} : x$$

ergibt als Aequivalent der Thorerde 822,5 beziehungsweise 65,802, somit Zahlen, welche von den durch Glühen des wasserfreien Salzes erhaltenen nicht erheblich abweichen; auch stimmt das in dem bei 100° getrockneten Salze gefundene Wasser (im Mittel 15,68) ziemlich gut mit der Differenz überein, welche man durch Abziehen von $31,92 + 52,51$ von 100 erhält, d. h. mit 15,57.

Das für die Thorerde gefundene Aequivalent = 65,86 stimmt wie man sieht nicht überein mit den Zahlen, welche Berzelius und kürzlich Chydenius durch Analyse der schwefelsauren Thorerde und des schwefelsauren Thorerdekalis erhielten, und welches zwischen 67,02 und 68,03 in der Mitte liegt, — auch nicht mit dem, welches Chydenius durch Analyse des essigsäuren und des ameisensäuren Salzes erhielt, und welches zwischen 67,06 und 68,94 gefunden wurde, wohl aber ganz genau mit der Mittelzahl, welche von Berlin wie von Chydenius bei Analyse der oxalsauren Thorerde erhalten wurde, nämlich 65,85. Der Verf. schreibt die Abweichungen bei Analyse ersterer Salze dem Umstande zu, dass beim Fällen mit Kalihydrat kalifreie Thorerde nicht erhalten werde, und dass das essigsäure und ameisensäure Salz in Folge von Säureverlust beim Trocknen sich zur Aequivalentgewichtsbestimmung nicht eigneten.

Das Verhältniss zwischen dem Sauerstoffgehalte der Thorerde und dem des Wassers ergibt sich aus den erhaltenen Zahlen für das bei 100° getrocknete gefällte Salz wie 6,36 : 13,85 oder annähernd wie 1 : 2 $\frac{1}{4}$ (genau wie 1 : 2,18) und für das krystallisirte Salz, in welchem im Mittel 45,06 Thorerde und 26,68 Wasser gefunden wurden, wie 5,45 : 23,71 oder, wenn man im letzteren Salze das Wasser aus der Differenz von 100 und der Summe der Thorerde und der von ihr gebundenen Schwefelsäure berechnet, wie 5,45 : 24,52. Nur für letztere Zahlen gilt das vom Verfasser angegebene Verhältniss 1 : 4 $\frac{1}{2}$. Sulfate von anderen Wassergehalten erhielt der Verf. nie, und seine Resultate weichen somit in Betreff dieses Punktes von den Chydenius'schen (diese

Zeitschrift 2. 366) wesentlich ab. Da nun bei Annahme der Formel Th O für Thorerde das gefällte Salz die Formel $4 (\text{Th O}, \text{SO}_3) + 9 \text{ aq.}$ und das krystallisirte die Formel $2 (\text{Th O}, \text{SO}_3) + 9 \text{ aq.}$ erhalten würde, — da ferner nach Nordenskiöld und Chydenius die auf trockenem Wege krystallisirte Thorerde die Form und die Neigungswinkel der Zinnsäure und der Titansäure zeigt, so hält es der Verf. für wahrscheinlicher, dass die Zusammensetzung der Thorerde Th O_2 sei, zumal diese Formel auch für die zahlreichen Analogieen dieser Base mit der Zirkonerde (z. B. die übereinstimmende Zusammensetzung der Fluorthorkaliumverbindungen mit den Fluorzirkonkaliumverbindungen) und den Isomorphismus beider Rechenschaft gibt. (Bekanntlich haben Deville und Troost, gestützt auf die Dampfdichte des Chlorzirkoniums, und Marignac*), auf Grundlage der Zusammensetzung der Fluorzirkon-Fluormetalle, der Zirkonerde die Formel Zr O_2 gegeben.)

Nach dieser Annahme wird das Aequivalent der Thorerde 1646,6 (wenn $\text{O} = 100$) oder 131,73 (wenn $\text{H} = 1$ oder $\text{O} = 8$), und die Formeln der schwefelsauren Salze werden dann für das gefällte Sulfat $2 (\text{Th O}_2, 2 \text{ SO}_3) + 9 \text{ aq.}$ und für das krystallisirte $\text{Th O}_2, 2 \text{ SO}_3 + 9 \text{ aq.}$

Aequivalent des Indiums. Ueber das Aequivalent des Indiums liegen zwei Arbeiten vor, eine von F. Reich und Th. Richter**), den Entdeckern des Metalles, eine zweite von Cl. Winkler***). Jene bestimmten das Aequivalent, indem sie reines Indium in Salpetersäure lösten, das Oxyd durch Ammon fällten und dessen Gewicht bestimmten.

0,5135 Grm. Metall gaben 0,6243 Oxyd, woraus Indium (wenn $\text{O} = 100$) 463,4 oder (wenn $\text{H} = 1$) 37,072 folgt.

0,699 Grm. Metall gaben 0,8515 Oxyd, woraus das Aequivalent 458,4 bez. 36,672 folgt.

Die Verf. geben ersterer Bestimmung den Vorzug, weil das bei der zweiten erhaltene Oxyd etwas eisenhaltig war.

Durch Auflösen einer ungewogenen Menge von gut ausgewaschenem noch feuchtem Schwefelindium in Salpetersäure wurde eine Flüssigkeit erhalten, aus der 0,2105 Grm. Indiumoxyd und 0,542 Grm. schwefel-

*) Archives des scienc. phys. et naturelles VIII. 121. — Annal. d. Chem. u. Pharm. 116. 359

**) Journ. f. prakt. Chem. 92. 480.

***) Journ. f. prakt. Chem. 94. 1.