oxydieren, oder ihre Oxyde sind leicht schmelz- und verdampfbar.

Daß bei dem beschriebenen Phänomen das Aluminium tatsächlich geschmolzen ist, beweist nicht nur die weit über dem Schmelzpunkt liegende Temperatur, sondern auch die mechanische Deformierbarkeit des glühenden Körpers, den man magnetisch verdrehen und durch einen

Eisendraht anheben kann. Es ist gleichgültig, ob man für das Experiment Gleich- oder Wechselstrom verwendet.

Charlottenburg - Nonnendamm, Physikalisch-Chemisches Laboratorium von Siemens & Halske A.-G., 4. November 1908.

(Eingegangen: 5. November.)

EINE WIEDERBESTIMMUNG DER WERTIGKEIT DES BERYLLIUMS DURCH KOLLOIDVERSUCHE.

Von Ant. Galecki.

Es ist allgemein bekannt, daß die Fällung der Kolloide durch Elektrolyte ungemein stark von der Wertigkeit des fällenden Ions abhängig ist, indem die Fällungswerte ein-, zwei- und dreiwertiger Ionen sich etwa wie 1:30:1650 verhalten. Es mag ausdrücklich hervorgehoben werden, daß uns dadurch ein wohl noch nie versuchtes Mittel geboten wird, die Wertigkeit der Elemente zu bestimmen, und zwar ein sehr bequemes Mittel, da es nur sehr kleine Substanzmengen erfordert und deshalb bei der Untersuchung seltener Elemente willkommen sein kann. Um dieses Mittel an einem wohl noch etwas bestreitbaren Beispiel zu erproben, habe ich auf Anregung von Prof. Dr. Ludwik Bruner versucht, die kolloidfällende Wirkung der Berylliumsalze mit der anderer zwei- und dreiwertiger Elemente ausführlicher¹⁾ zu vergleichen, um dadurch seine Wertigkeit zu bestätigen. Die Versuche sind wohl dadurch berechtigt, weil trotz der entscheidenden Dampfdichtebestimmungen von Nilson und Petterson²⁾ und Combes³⁾ und trotz der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen von Rosenheim⁴⁾, noch in letzter Zeit Zweifel über die Zweiwertigkeit des Berylliums erhoben worden sind, und zwar sollten die Beobachtungen Wyrubows⁵⁾ über Berylliumkieselwolframat und Traubes⁶⁾ über das Lösungsvolumen des Berylliums — für seine Dreiwertigkeit, die Untersuchungen Tanatars⁷⁾ über Berylliumazetate und über die spezifische Wärme des Berylliumoxydes sogar für seine Vierwertigkeit sprechen.

1) Einige Beobachtungen über die Fällungswerte der Berylliumsalze waren gelegentlich von H. Freundlich in seiner Abhandlung: „Ueber das Ausfällen kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte“ (Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 129) gemacht.

2) Berl. Ber. **17**, 987 (1884).

3) Compt. rend. **19**, 1222 (1894).

4) Zeitschr. f. anorg. Chemie **15**, 310 (1897).

5) Bull. Soc. franç. min. **19**, 219 (1896).

6) Zeitschr. f. anorg. Chemie **8**, 35 (1894).

7) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 850.

Versuchsanordnung und Ergebnisse.

Als Kolloid wurde das kolloidale As_2S_3 benutzt, das durch Eintropfen von As_2O_3 in ein gesättigtes H_2S -Wasser dargestellt worden ist. Die Lösung wurde immer frisch (nicht länger als zwei Tage) benutzt. Die Fällungswerte wurden nach der Methode von Linder und Picton¹⁾ durch Titration des Kolloids bis zur totalen Fällung — und nach der Methode von Ostwald-Freundlich²⁾ — durch Bestimmung der in gegebenen Zeiträumen durch eine gegebene Elektrolytmenge gefällten Kolloids bestimmt. Die untersuchten Salze sind als chemisch rein pro Analysis von Kahlbaum oder Merck bezogen und nötigenfalls durch Kristallisation gereinigt worden. Es folgen nun die Versuchsergebnisse.

Tabelle 1.

(Nach der Methode von Linder-Picton.)

20 ccm As_2S_3 (37 Millimol pro Liter).

0,01 n. $Ba(NO_3)_2$	3,0	2,96	3,0	3,0 ccm,
0,01 n. $Ca(NO_3)_2$	3,0	3,0	3,1	3,0 "

5 ccm As_2S_3 (113 Millimol pro Liter).

0,01 n. $Ba(NO_3)_2$	0,2	0,2	0,2 ccm,
0,01 n. KNO_3	50 ccm	(schwache Trübung),	
0,1 n. KNO_3	4,0	4,05	4,0 "

20 ccm As_2S_3 (150 Millimol pro Liter).

0,01 n. $Ba(NO_3)_2$	0,9	0,9	0,9	0,85 ccm,
0,01 n. $Be(NO_3)_2$	0,95	0,9	0,9	0,9 "
0,01 n. $Mg(NO_3)_2$	0,8(!)	0,9	0,9	ccm,
0,01 n. $La(NO_3)_3$	0,05	0,05	ccm.	

20 ccm As_2S_3 (76 Millimol pro Liter).

0,01 n. $Ba(NO_3)_2$	1,85	1,9	1,85 ccm,
0,01 n. $BeSO_4$	1,85	1,8	1,85 "
0,01 n. $Be(NO_3)_2$	1,85	1,85	1,8 "
0,01 n. $La(NO_3)_3$	0,15	0,15	0,15 "
0,01 n. $AlCl_3$	0,1	0,15	0,15 "

1) Journ. chem. Soc. (London), **67**, 63.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 129.

3) Die angewendete $Be(NO_3)_2$ -Lösung wurde aus einem sirupartigen Präparat hergestellt; eine solche

Tabelle 2.
(Nach der Methode von Ostwald-Freundlich.)

Salzlösung	Konzentration des As_2S_3 in Millimol C_0	Kubikzentimeter As_2S_3	Kubikzentimeter Salzlösung	Zeitdauer der Wirkung	Menge des gefällten As_2S_3 in Millimol pro Liter C	$K = \frac{C}{C_0}$
0,01 n. $Ba(NO_3)_2$	0,61	25	0,5	2 {	0,26 0,26	0,4333 0,4333
0,01 n. $BeSO_4$	0,61	25	0,5	2 {	0,26 0,28	0,4333 0,4666
0,01 n. $La(NO_3)_3$	0,61	25	0,5	2 {	vollkommene Koagulation	
0,01 n. $Ba(NO_3)_2$	1,14	20	0,5	I	0,73	0,6428
0,01 n. $BeSO_4$	1,14	20	0,5	I {	0,69 0,73	0,6071 0,6428
0,01 n. $La(NO_3)_3$	1,14	20	0,5	I {	vollkommene Koagulation	
0,01 n. $Ba(NO_3)_2$	3,71	20	0,5	I	2,48	0,6703
0,01 n. $BeSO_4$	3,71	20	0,5	I	2,44	0,6593
0,01 n. $La(NO_3)_3$	3,71	20	0,5	I {	vollkommene Koagulation	

Aus den angeführten Versuchen ersehen wir, daß das Beryllium in seinen Fällungswerten sich absolut den zweiwertigen Elementen *Ca*, *Ba*, *Mg* einreihet, was einen neuen Beweis für seine Wertigkeit liefert. Es mag hier auch gelegentlich betont werden, daß unsere Versuche, ebenso wie die Versuche von H. Freundlich, eine genaue Uebereinstimmung der Fällungswerte für *Be*, *Ba*, *Ca*, *Mg*, ebenso für *La* und *Al* ergeben, daß folglich die etwa 2 bis 4 % ausmachende Hydrolyse der *Al*- und *Be*-Salze nicht in nachweisbarer Weise ihre kolloidfällende Wirkung beeinflusst.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. J. Schramm, Direktor des zweiten chemischen Laboratoriums der Jagell. Universität, für die Ueberlieferung der Materialien besten Dank auszusprechen.

Krakau, Zweites chemisches Laboratorium der Jagell. Universität.

(Eingegangen: 6. November.)

Lösung verbraucht nur 0,6 ccm; diese Abweichung ist durch die in dem sirupartigen Präparat enthaltene freie HNO_3 verursacht. Wird die 0,01 n. Lösung mit einer Spur Na_2CO_3 versetzt (keine Trübung!), so gibt sie den in der Tabelle angegebenen Wert, der vollkommen mit dem für $BeSO_4$ übereinstimmt.

ÜBER DAS THORIUM.

Von Dr. Werner von Bolton.

I. Das Metall.

ur Herstellung des metallischen Thoriums verwandte Berzelius ein Chlorid, das durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von Thorerde und Kohle erzeugt worden war. Dieses Verfahren ist umständlich und wenig ergiebig. Ich habe deshalb einen anderen Weg gewählt, der ein sehr bequemes Arbeiten mit quantitativem Nutzeffekt ermöglicht¹⁾. Das Kohlenstofftetrachlorid zerfällt in der Hitze leicht in seine Komponenten, es mußte deshalb möglich sein, in seinen Dämpfen Thoriumoxyd zu chlorieren nach der Formel:

In einem Verbrennungsofen wird ThO_2 in Porzellanschiffchen, die sich in einem Rohr aus böhmischem Glas befinden, zu lebhafter

Rotglut erhitzt und hierbei aus einem angesetzten Kolben Tetrachlorkohlenstoffdämpfe darübergeleitet. Je nach der Menge des angewandten Oxyds erhält man sehr schönes, kristallisiertes Chlorid in quantitativer Ausbeute nach $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden. Das Chlorid ist hygroskopisch und löst sich unter starkem Zischen exothermisch in Wasser.

In einem eisernen Tiegel, mit Natriumscheiben abwechselnd geschichtet und zum Schluß mit Chlorkalium bedeckt, wird das Chlorid beim Erhitzen unter Erglühen zu Metall reduziert, wobei die Ausbeute nicht geringer ist wie in der Nilsonschen Bombe. Das Produkt wird vom überschüssigen Natrium nach dem Erkalten durch Alkohol gereinigt, mit Wasser erst kalt, dann kochend behandelt, mit verdünnter Salpetersäure gekocht, gewaschen, getrocknet. 75 g $ThCl_4$, mit 20 g *Na* reduziert, ergeben 45,5 g *Th* statt der theoretischen 47 g. Das Metall besteht meist aus kleinen Kristallen, die zu größeren, mitunter kubikzentimetergroßen Klumpen verfilzt sind. Dieser Zustand ermöglicht es, das Thorium

1) Wie ich später durch das Patentamt erfuhr, ist dieses selbe Verfahren bereits vor mir von einem Franzosen, dessen Name mir entfallen ist, beschrieben worden. (Vergl. L. Meyer, Ber. 20, 682. Die Red.)