ÜBER DAS THORIUM.

Von R. J. Meyer.

In Heft 47, S. 768, der Z. f. Elektroch. teilt Herr Werner von Bolton eine Reihe von Beobachtungen über die Darstellung und die Eigenschaften des Thoriummetalles mit, die mir zu einigen Bemerkungen Veranlassung geben. Was zunächst die Darstellung des wasserfreien Thoriumchlorids durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoffdämpfen auf das Oxyd betrifft, so ist diese Chlorierungsmethode seit längerer Zeit bekannt. Wie der redaktionelle Zusatz am Schluß der Fußnote auf S. 768 bereits andeutet, hat Lothar Meyer¹⁾ zuerst eine Reihe von schwerflüchtigen Chloriden nach diesem Verfahren dargestellt. Auch seine Anwendung auf die Darstellung des Thoriumchlorids ist bereits seit 1901 bekannt. Da Herrn von Bolton „der Name des Franzosen entfallen ist, der das Verfahren beschrieben hat“, so darf wohl daran erinnert werden, daß Matignon und Delépine²⁾ ihre Erfahrungen mit demselben veröffentlicht haben. Ich zitiere die betreffende Stelle wörtlich, weil sie zugleich ein Urteil über das Verhalten eines auf diese Weise dargestellten Thoriumchlorids bei der Reduktion mit metallischem Natrium gestattet: „... le procédé permet d'obtenir rapidement de grandes quantités de chlorure, contenant encore de la thorine sous la forme d'oxychlorure soluble. Le Thorium préparé à partir de ce chlorure par l'action du sodium, employé en quantité théorique ou en excès, est fortement souillé de thorine, irréductible par le métal alcalin. Celui qui nous a servi dans nos expériences renfermait seulement 74 pour 100 de métal, comme l'indique la quantité d'hydrogène dégagé par l'action de l'acide chlorhydrique concentré.“

Es ist hiernach also wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß auch das von Herrn von Bolton dargestellte Chlorid viel Oxychlorid enthielt, und daß dementsprechend das aus diesem Chlorid durch Reduktion mit Natrium gewonnene Metall stark mit Oxyd verunreinigt war. Es liegt daher auch kein Grund zu der Annahme vor, daß die 15 % des in *HCl* unlöslichen Rückstandes nicht bereits vor der Behand-

lung mit der Säure im Metall vorhanden gewesen seien; vielmehr sprechen die zu niedrig gefundenen Atomgewichte, deren Werte allerdings leider nicht mitgeteilt werden, obwohl sie für die Beurteilung dieser Frage von ausschlaggebender Bedeutung wären, recht deutlich hierfür. Demgegenüber ist das spezifische Gewicht wenig beweiskräftig für die Reinheit des Metalles, da das Oxyd nach Nilson die Dichte 10,2, das Metall die Dichte 11,1 besitzt, und da Nilson selbst angibt, daß sein Metallpräparat mit 20 % Thorerde die Dichte 11,0 besaß! Ein solches Präparat hatte aber ein durchaus kristallinisches Aussehen und bestand bei mikroskopischer Betrachtung „aus lauter kleinen, dünnen, sechseckigen Tafeln oder Lamellen“¹⁾. Der hohe Oxydgehalt war also für das Auge in keiner Weise kenntlich; es scheint sich eben in solchen Fällen eine homogene, feste Lösung des Oxydes im Metall zu bilden. Daß eine derartige „Legierung“, wenn man sie so nennen darf, bei der Bearbeitung sich in so hohem Maße weich und duktil erweist, wie Herr von Bolton es festgestellt hat, ist gewiß von hohem Interesse, kann aber meines Erachtens nicht als ein Zeichen für die Reinheit des Metalles betrachtet werden. Die neuesten Arbeiten über die Darstellung des metallischen Thoriums von Moissan und Hönigschmid²⁾ haben zur Evidenz gezeigt, wie überaus schwierig es schon ist, ein oxydfreies Metall zu gewinnen, ein oxydfreies kennt man überhaupt noch nicht; denn selbst im günstigsten Falle, d. h. wenn der Zutritt von Luft und Feuchtigkeit auf das peinlichste ausgeschlossen wurde, konnte — beim Schmelzen des oxychloridfreien Chlorides mit Natrium im Vakuum — nur ein Metall mit 3 % Oxyd dargestellt werden.

Man darf daher wohl behaupten, daß das von Herrn von Bolton ohne besondere Vorichtsmaßregeln dargestellte Metall nicht nur „keinen Anspruch auf völlige Reinheit erheben kann“, sondern daß es vielmehr stark mit Oxyd verunreinigt war.

Herr von Bolton hat nun weiterhin die Beobachtung gemacht, daß sein Thoriummetall sich zum Teil in fünfprozentiger Salzsäure löste, und daß diese Lösung durch Zufügen von starker Salzsäure oder Aufkochen wieder gefällt

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **20**, 681 (1887).

2) Compt. rend. **132**, 36 (1901); ausführlicher Ann. chim. phys. [8] **10**, 130. Siehe auch J. Koppel, Die Chemie des Thoriums, in Samml. Chem. und Chem.-Techn. Vortr. **6**, 327 (1901), und Dammer, Handbuch d. anorg. Chemie **4**, 404.

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **15**, 2537 (1882); **16**, 153 (1883).

2) Ann. chim. phys. [8] **8**, 182 (1906); Monatshefte f. Chemie **27**, 685.

wurde. Diese Fällung enthielt 83,95 % Th , 5 % Cl und Sauerstoff. Sie ist in Wasser löslich, aus der Lösung fällt aber mit Silbernitrat kein Chlorsilber aus. Da das Metall bei der Behandlung mit HCl nur etwa zu 10 % unter Bildung des chlorhaltigen Produktes, welches Herr von Bolton „Muriaticum“ nennt, in Lösung geht, bei weiterer Einwirkung der Säure sich aber passiv verhält, so liegt wohl die Annahme nicht fern, daß der Träger dieser Reaktion das im Thorium enthaltene Oxyd ist und nicht das Metall selbst, denn es ist sehr wohl möglich, daß ersteres in einer Modifikation vorliegt, in der es in sehr verdünnter Säure löslich ist. Eine solche Modifikation kennen wir im sogen. Thoriummetaoxyd resp. im Thoriummetachlorid. Die Lösungen desselben werden ebenfalls durch Säuren oder auch durch Neutralsalze gefällt. Die Fällung enthält, je nach den Bedingungen der Darstellung, wechselnde Mengen des Säurerestes gebunden, und die chlorhaltige, wässrige Lösung ist durch Silberion nicht fällbar. Es ist dies also ein Verhalten, das sich vollständig mit dem des „Muriaticums“ deckt. Wenn aber Herr von Bolton einwendet, sein Präparat sei kein Metathoriumchlorid, weil es nicht der Formel $ThO_2 \cdot (ThCl_4)_4$ entspräche, die letzterem zugeschrieben würde, so muß hier ein Irrtum seinerseits vorliegen; denn tatsächlich hat man für das Methathoriumchlorid niemals eine solche Zusammensetzung angenommen. Stevens¹⁾ hat nur die allerdings wohl unzutreffende Annahme gemacht, Metathorchlorid sei $ThO_2 \cdot xThCl_4$, wobei aber x jeder beliebige Bruchteil eines Moleküls sein kann, so dass also der Chlorgehalt dieser Produkte in weiten Grenzen wechselt. Niemals aber hat man in ihnen mehr als etwa 10 % Cl gefunden, meist dagegen 2 bis 5 %, wenn die angewandte Säure verdünnt war. Eine andere Auffassung ist die von Wyruboff und Verneuil²⁾ vertretene, nach der der lösliche Zustand des Thoriumoxydes einem ganz bestimmten Polymerisationsgrade der Oxydmolekel entspricht, dessen Zustandekommen durch eine Darstellung bei möglichst niedriger Temperatur begünstigt wird. In dieser Form soll das Oxyd die Fähig-

keit haben, sich mit Säuren durch Anlagerung zu löslichen Verbindungen von der Form $xThO_2 \cdot yHCl$ oder HNO_3 zu vereinigen. Solche Verbindungen zitiert Herr von Bolton zwar auf S. 769, unten, jedoch, wenn ich ihn recht verstehe, in der irrthümlichen Annahme, daß dies keine Metathoriumverbindungen seien. Nach unserer heutigen Auffassung derartiger Vorgänge handelt es sich wohl bei der Ueberführung des Metathoroxides in lösliche Form um ein sogen. „Anätzen“ unter Bildung einer kolloidalen Lösung. Tatsächlich weist dieselbe alle Kriterien des kolloidalen Zustandes auf. Daß die Nichtfällbarkeit der chlorhaltigen kolloidalen Lösungen durch Ag -Ion nicht ohne weiteres einen Rückschluß auf die Abwesenheit von Chlorionen in der Lösung zuläßt, ist von Ruer¹⁾ an dem Beispiele der kolloidalen chlorhaltigen Lösungen des Zirkonhydroxyds gezeigt worden. Wahrscheinlich handelt es sich in solchen Fällen um eine spezifische Schutzwirkung des kolloidalen Oxydes, durch die das gebildete $AgCl$ in Lösung gehalten wird. Die Reaktionen solcher Lösungen weichen überhaupt in mancher Beziehung von denen der entsprechenden normalen Lösungen ab; sie können auch, je nach der Darstellung der Lösung ihrer Konzentration und ihrem Hydrolysegrade, in qualitativer und quantitativer Beziehung variieren. So bieten auch die Abweichungen, die Herr von Bolton beobachtet hat, nichts Auffälliges dar. Keinesfalls aber liegt eine Veranlassung dazu vor, an eine Erscheinung neuer Ordnung zu glauben, oder gar, wie es Herr von Bolton mir zu tun scheint, an eine besondere Modifikation des Metalles Thorium zu denken. Tatsächlich dürfte Herr von Bolton eine Metathorchloridlösung in Händen gehabt haben, wie sie bereits früheren Forschern bekannt gewesen ist. Allerdings fehlt es noch an einer gründlichen Bearbeitung gerade dieses Gebietes nach modernen Prinzipien. Eine solche würde wohl zeigen, daß man die Metathorsäureisomerie den besser studierten Fällen der Zinnsäure- und der Zirkonsäureisomerie völlig an die Seite zu stellen hat.

Berlin N., Wissenschaftl. Chemisches Laboratorium, November 1908.

(Eingegangen: 25. November.)

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 41 (1901).

2) Vergl. besonders die zusammenfassende Abhandlung, Ann. chim. phys. [8] **6**, 441 (1905).

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 85, 282 (1905).

SILIKOTHERMISCHE VERSÜCHE.

Von Paul Askenasy und Charles Pommaz.

In der Z. f. Elektroch. **14**, 558, D. R. P. 204 567, hat H. Goldschmidt eine Methode zur Erzeugung von Siliciden der Erdalkalimetalle durch Erhitzen von Kalk usw. mit Silicium beschrieben.

Wir sind bei Versuchen über Legierungen des Bariums einen Schritt weiter gegangen, mengten Bariumsuperoxyd- und Siliciumpulver und brachten das Gemisch durch Initialzündung zur