Mitteilungen über Thorium-Verbindungen.

Vorläufige Mitteilung.

Von

P. JANNASCH, JAMES LOCKE und JOSEPH LESINSKY.

1. Darstellung von Thorium-Oxalat.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Thorium-Verbindungen dienten uns Krystalle und gröbere Bruchstücke des Orangits und Thorits von Brevig und Arendal.

Die Methoden, welche gewöhnlich in der Litteratur angegeben sind, um aus obigen seltenen Mineralien reine Thorerde zu erhalten, fanden wir wenig zuverlässig für die sichere Darstellung wirklich reiner Verbindungen und deshalb auch weniger geeignet für deren Darstellung in etwas größerem Maßstabe. Unsere erste Aufgabe mußte es also sein, eine für die absolute Reinheit der Präparate Bürgschaft gewährende Darstellungsmethode auszuarbeiten. Nach zahlreichen Versuchen in dieser Richtung geben wir gegenwärtig dem folgenden Verfahren vor allen anderen den Vorzug.

Der fein gepulverte Orangit oder Thorit wird zunächst unter gutem Umrühren mit konzentrierter Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure behandelt und das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, eine Operation, welche zur Erreichung einer recht vollständigen Aufschließung des Minerals 3—4 mal zu wiederholen ist. Die rückständige Masse trocknet man eine halbe Stunde bei 110°, befeuchtet dieselbe sodann mit wenig konzentrierter Salzsäure, fügt eine hinreichende Menge Wasser hinzu, erwärmt sie noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und filtriert schließlich von der abgeschiedenen Kieselsäure ab. Die ersten Unbequemlichkeiten bereitete uns die nunmehr vorzunehmende Schwefelwasserstoff-Fällung des salzsauren Filtrats zur Entfernung kleiner Mengen von Zinn und Blei, welches Sulfidgemisch trotz mehrfacher Abänderung in der Ausfällungsart regelmäßig trübe durchfiltrierte. Als wir aber das salzsaure Kieselsäurefiltrat mit verdünntem Ammoniak schwach alkalisch machten, wobei eine dicke klumpige Masse entsteht, hierauf

25—30 ccm Ammonsulfidlösung¹ hinzusetzen, nun aufkochen und zum Schluß die Fällung wieder mit verdünnter Salzsäure mäßig ansäuerten und von neuem kochen, ließen sich die ungelöst zurückbleibenden Sulfide der Schwefelwasserstoffgruppe vollkommen klar abfiltrieren und auswaschen. Das erhaltene Filtrat wurde weiterhin gekocht und durch Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure gleichzeitig oxydiert, mit Ammoniak heiß gefällt, der entstandene Niederschlag abfiltriert (auf 3—5 Filter verteilt), ohne Saugen mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, bei 100° getrocknet, im Porzellantiegel bei gelinder Glühtemperatur verascht (zusammen mit den Filtern), sodann fein gepulvert und mit reinem Natron (der 20- bis 25fachen Menge) im Silbertiegel geschmolzen, zuerst bei mäßiger und zum Schluß bei gesteigerter Hitze. Auf diese Weise entfernten wir die durchschnittlich geringen Mengen beigemischter Thonerde. Die erkaltete Natronschmelze lösten wir in warmem Wasser auf, verdünnten darauf stark mit Wasser, erwärmten noch mehrere Minuten zum Absitzenlassen der ungelösten Oxyde auf dem Wasserbade, filtrierten und wuschen dieselben mit heißem Wasser aus. Die restierenden Oxyde werden nunmehr bei 100° getrocknet, im Porzellantiegel schwach gegläht, sehr fein gepulvert und im Wasserstoffstrome reduziert. Ursprünglich war das vorliegende Gemisch rötlichbraun gefärbt; bei der Reduktion nimmt es aber eine schwarze Farbe an, weil ziemlich viel Eisen zugegen ist. Die Reduktion führt man zweckmäßig in dem von dem einen von uns und W. REMMLER konstruierten Sulfurierungsapparate aus (*Ber. deutsch. chem. Ges.* XXVI, 1423). Bei der Reduktion erwies es sich als nötig, anhaltend genug und nicht zu schwach zu glühen, um sicher alles Eisen vom Thorium zu trennen, denn bei Anwendung zu geringer Hitzegrade bleibt etwas Eisen bei dem Thorium zurück. Nach vollendeter Reduktion läßt man im Wasserstoffstrome erkalten, worauf man den schwarzen Glührückstand aus dem Reduktionsapparate direkt in verdünnte, einige Tropfen Salpetersäure enthaltende Salzsäure (1 : 3) schüttet und danach auf dem Wasserbade hinreichend lange erwärmt. Nimmt man verdünntere Salzsäure, als die angegebene, so gelangt etwas Thonerde infolge feinerer Zerteilungen in das Filtrat. Außer dem Eisen gehen bei dieser Salzsäurebehandlung die in dem Gemische gleichzeitig vorhandenen Ceriterden in Lösung. Die ungelöst zurückbleibende Thonerde war noch

¹ Das Gesagte bezieht sich stets auf 5—6 g Orangit oder Thorit; größere Mengen des Minerals auf einmal in Arbeit zu nehmen, ist nicht empfehlenswert.

gelblich gefärbt und setzte sich schnell in der Flüssigkeit zu Boden. Sie wurde abfiltriert und mit der verdünnten Salzsäure 1 : 3 ausgewaschen. Nur mit Wasser behandelt, löst sich diese Verbindung unter Bildung einer rötlichgelb opalisierenden Flüssigkeit vollständig auf.¹ Der so gewonnene, unlösliche, noch salzsaure Rückstand wurde nun getrocknet, gegläht, sehr fein gepulvert und in 2—3 Portionen mit der zehnfachen Menge Natriumhydrosulfat² im Platintiegel genügend lange geschmolzen, die weiße, erkaltete Schmelze genügend gepulvert, in 250 ccm kaltem Wasser gelöst, bis zum Kochen erwärmt und schliesslich mit einer konzentrierten heißen Lösung von Ammonoxalat in größerem Überschuss versetzt.³ Zuerst fällt ein dicker Niederschlag aus, welcher durch das überschüssige Reagens leicht wieder in Lösung geht. Ein etwa hier ungelöst verbleibender körniger Niederschlag besteht aus Ceriterde-Oxalaten, welche noch in Spuren vorhanden sein können, wovon dann nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert wird.⁴ Das klare Filtrat wurde nun in der Kochhitze mit konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei sich ein völlig rein weißer, beim Erwärmen auf dem Wasserbade schnell zu Boden sinkender Niederschlag bildet. Das so gewonnene Thoriumoxalat läuft beim Filtrieren etwas trübe durch das Filter. Am besten fällt man die kochende Lösung mit ebenfalls kochender konzentrierter Salzsäure und erwärmt schliesslich noch zwei Stunden auf dem Wasserbade. Jetzt läßt sich das Oxalat recht gut abfiltrieren und auswaschen, allein ganz geringe Teilchen gehen bei jedem Waschen immerhin noch durch die Filterporen. Nach dem vollständigen Auswaschen trocknet man den Niederschlag bei 100°. Dieses Oxalat erwies sich uns als sehr rein. Es besaß schneeweiße Farbe und lieferte beim Glühen eine ungefärbte Thorerde. Wir haben nach obiger Methode 45 g Thoriumoxalat dargestellt; 5—6 g Orangit oder Thorit lieferten durchschnittlich die gleiche Menge an Thoriumoxalat.

¹ Cfr. CLEVE in *Bull. soc. chim.* [2] XXI, 116.

² Die Anwendung von Kaliumhydrosulfat ist hier ausgeschlossen in Folge der Schwerlöslichkeit des entstehenden Thorium-Kalium-Sulfats. Gegenüber ersterer Schmelze besitzt die Natriumhydrosulfat-Schmelze überhaupt die großen Vorzüge ihrer schnellen Löslichkeit in kaltem Wasser.

³ Cfr. BUNSENS Methode zur Gewinnung von Thorerde in GRAHAM-OTTO-MICHAELIS, II. Abt., 1033 (*Pogg. Ann.* **155**, 375).

⁴ Beim Glühen auf dem Platinblech hinterläßt dieser Niederschlag ein dunkelbraunrotes Pulver, welches von Salzsäure leicht aufgelöst wird, indem sich die Flüssigkeit dabei vorübergehend intensiv rothgelb färbt.

2. Darstellung des Thoriumbromids.

Das von uns gewonnene reine Thoriumoxalat wurde fein gepulvert, durch Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure in einer Porzellanschale vollständig zersetzt und darauf in viel kaltem Wasser gelöst, wobei mitunter die Lösung durch geringe, in der Flüssigkeit suspendierte Kohlepartikelchen dunkel erscheint. Diese Lösung filtriert man, kocht und fällt nun das Thorium als Hydroxyd mit überschüssigem Ammoniak. Ist der erhaltene Niederschlag noch bräunlich gefärbt, so löst man denselben wiederum in verdünnter heißer Schwefelsäure (auf dem Trichter), verdünnt mit viel Wasser und fällt die kochende Lösung von neuem mit Ammoniak. Durch entsprechende Wiederholungen der ganzen Operation gelangt man am Ende zu einem tadellos weißen Präparat. Dieses Hydroxyd wird jetzt vollkommen mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis aufgefangene Proben des Filtrats beim Verdampfen keine Rückstände mehr liefern und auf Baryumchlorid nicht mehr reagieren; um diesen Punkt der Reinheit zu erreichen, bedarf es wenigstens eines 40- bis 50maligen Auswaschens. Ein solches reines Hydroxyd wurde nun in aus chlorfreiem Brom bereiteter und mehrmals destillierter Bromwasserstoffsäure unter Vermeidung eines unnötigen Überschusses gelöst, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedickt, der Rückstand von neuem in Wasser aufgenommen und die klare konzentrierte Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Auf diese Weise erhielten wir vollkommene und schöne Krystallisationen von Prismen oder feineren Nadeln. Die Lösungen krystallisieren bis auf den letzten Tropfen und liefern keinerlei amorphe Produkte oder gummiartige Massen, in welchen Formen frühere Forscher das Thoriumbromid beobachteten. Das krystallisierte Thoriumbromid ist absolut löslich in Wasser und zerfließt rasch beim Liegen an der feuchten Luft; es ist schwach rötlich gefärbt. Beim Erhitzen auf 100° zersetzt sich die Verbindung unter Ausstoßung von Bromwasserstoffsäure. Wir haben eine zuerst im Vacuum über Schwefelsäure ausgeschiedene und schließlich im Chlorcalcium-Exsiccator vollkommen getrocknete Krystallisation analysiert. Die aus zwei vollständigen Analysen erzielten Resultate führen annähernd zu der Formel $\text{ThBr}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Wir kommen aber erst später näher auf diese Bestimmungen zurück, da wir zu denselben kein durch Umkrystallisierung gereinigtes Präparat zu nehmen in der Lage uns befanden, was bei den uns vorläufig zur Verfügung stehenden kleineren Mengen im Sommer nicht wohl möglich war. Wir beabsichtigen daher, das

Thoriumbromid in noch größerem Maßstabe darzustellen, und hoffen, unter Zuhilfenahme günstiger Winterkälte unseren Zweck alsdann besser zu erreichen.

Das aus Thoriumhydroxyd und reiner Jodwasserstoffsäure von uns hergestellte Thoriumjodid krystallisiert noch besser als das Bromid, entweder in isolierten größeren Prismen oder in langstrahligen Massen; es ist aber noch löslicher und zerfließlicher, als das Bromid, so daß wir vorläufig ebenfalls auf eine genaue Analyse der Verbindung verzichten mußten. Beim Erhitzen zersetzt sich das Jodid leicht unter Verlust von Jodwasserstoffsäure.

Unsere Arbeiten über Derivate des Thoriums werden fortgesetzt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, Oktober 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1893.