

---

# ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

---

JAHRGANG 1829, SIEBENTES STÜCK.

---

I. *Untersuchung eines neuen Minerals und einer darin enthaltenen zuvor unbekanntten Erde;*  
*von J. J. Berzelius.*

(Aus den *K. Vetensk. Acad. Handling.*, 1829, St. 1.)

---

Das Mineral, dessen Untersuchung ich hier mittheile, kommt auf Löv-ön, einer in der Nähe von Brevig in Norwegen im Meere liegenden Insel, im Syenite vor. Es wurde daselbst vom Pfarrer Esmark entdeckt, einem Sohn des berühmten Professors der Mineralogie an der Universität zu Christiania, Jens Esmark, welcher letztere mir eine Probe dieses Minerals zur Untersuchung übersandte, weil er, wegen des großen specifischen Gewichtes, Tantal darin vermuthete.

Das Mineral ist schwarz, ohne Anzeigen von krystallicher Gestalt oder Textur, und gleicht im äußern Ansehn vollkommen dem Gadolinit von Ytterby; auswendig ist es zuweilen mit einem dünnen rostfarbenen Ueberzug bekleidet. Es ist sehr brüchig und voller Sprünge, in denen es, wenn man sie öffnet, einen matten Fettglanz zeigt, während ganz frische Bruchflächen einen Glasglanz haben. Es ist schwer; sein specifisches Gewicht beträgt 4,63. Es ist nicht besonders hart, wird leicht vom Messer geritzt, und hat einen graurothen Strich. Das Pulver des Minerals hat eine blaß braunrothe Farbe, die desto hel-

ler wird, je feiner man das Pulver zerreibt. Vor dem Löthrohr erhitzt, verliert es seine schwarze Farbe, giebt Wasser aus, und nimmt dabei meist dieselbe Farbe an, wie durch das Zerpülvern. Es läßt sich nicht schmelzen. In einem offenen Rohre geglüht, giebt es eine äußerst schwache Spur von Flußspathsäure.

Gegen die gewöhnlichen Löthrohr-Flüsse verhält es sich folgendermaßen. Vom *Borax* wird es ziemlich leicht aufgelöst, und, bei großem Zusatz, während des Erkalten unklar; aber es läßt sich nicht unklar flattern: Die Farbe des Glases ist der ähnlich, welche von einem Eisengehalt zu entstehen pflegt; mit Salpeter kommt die Reaction des Mangans zum Vorschein. Vom *Phosphorsalze* wird es mit Zurücklassung von Kieselerde gelöst, und das Glas, welches die Farbe vom Eisen hat, opalisirt beim Erkalten. Auch hier kann mit Salpeter die Reaction des Mangans hervorgebracht werden. Vom kohlen-sauren Natron wird das Mineral, ohne dafs es schmilzt, zersetzt; es läßt dabei auf der Kohle eine gelbbraune Schlacke zurück. In der Reductionsprobe erhält man, auf Zusatz von Borax, kleine weiße Metallkörner, welche unter der Pistille sich plattdrücken lassen. Sie bestehen aus Blei, das eine Spur von Zinn enthält. Auf Platinblech mit kohlen-saurem Natron wird die Masse grün.

Das Mineral scheint sparsam vorzukommen. Zufolge einer spätern Mittheilung des Professors Esmark hat man, seit der ersten Auffindung dieses Minerals, noch nichts davon wieder bekommen können, weil man, wegen der Nähe des Fundorts am Meeresspiegel, bis zum Zufrieren des Wassers am Sprengen gehindert ist.

Dieses Mineral enthält einen zuvor unbekanntem metallischen Körper, welcher nach seinen Eigenschaften zu denen gehört, welche die sogenannten eigentlichen Erden bilden; sein Oxyd ist eine Erde, welche am meisten der Zirkonerde ähnlich ist, und welche, sonderbar genug, den

größten Theil der Eigenschaften und Kennzeichen besitzt, welche ich in meiner ältern Beschreibung der Thorerde bei dieser gefunden habe. Dieser Umstand veranlafte mich anfangs zu glauben, die Thorerde sey möglicherweise nicht blofs basisch phosphorsaure Yttererde, wie es meine späteren Untersuchungen zu beweisen schienen, sondern ein Gemenge von dieser und Thorerde. Hiedurch wurde ich, im Anfange dieser Untersuchung, bewogen, der neuen Erde den Namen Thorerde zu lassen, und obgleich ich bei einer abermaligen Untersuchung eines Restes von demjenigen Mineral, in welchem ich die ältere Thorerde gefunden zu haben glaubte \*), nicht die geringste Spur von der neuen entdecken konnte, so habe ich doch, und mit um so größerem Rechte, für die letztere denselben Namen beibehalten zu müssen geglaubt, indem die ältere Beschreibung meistentheils auf die neue Erde paßt, und der Name Thorerde einmal in die Wissenschaft eingeführt ist. Diefs giebt zugleich einen Grund zur Benennung des neuen Minerals; ich nenne es *Thorit*.

#### I. Analyse des Thorits.

a) 2,005 Grm. gröblichen Pulvers wurde in eine kleine vor der Lampe ausgeblasene Retorte gelegt, die durch eine Kautschuckröhre mit einer Vorlage verbunden war, aus welcher das sich etwa entwickelnde Gas durch ein kleines mit Chlorcalcium gefülltes Rohr fortgeleitet wurde. Der Glühverlust betrug 0,1985. Von diesen bestanden 0,19, die in der Vorlage und vom Chlor-

\*) Es schien mir wahrscheinlich, dafs der Eudialyt von Grönland Thorerde enthalten könne, besonders da die Eigenschaften der Zirkonerde zur Zeit der Stromeyer'schen Analyse des Eudialyts noch nicht so gut wie jetzt bekannt waren, folglich die neue Erde möglicherweise für Zirkonerde gehalten worden seyn konnte; ich fand indess, auf die von Stromeyer angegebene Weise, nur Zirkonerde darin.

calcium aufgefangen worden, aus Wasser, welches eine unbedeutende Spur von Flußsäure enthielt. 0,085 waren fortgegangenes Gas.

Das so geglühte Mineral wurde bis zum Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, wobei es aus dem Rothbraunen in's Bleigraue und Grüne überging, und, unter Entwicklung von Wasser, noch 0,03 Grm. verlor. Gepülvert gab das Mineral nun ein dunkelgraues Pulver, welches von Salzsäure ganz unbedeutend angegriffen wurde.

b) 5 Grm. feines ungebranntes Pulver vom Thorit wurde mit Salzsäure übergossen; sie wurde gelb und roch ein wenig nach Chlor. Bei Erhitzung wurde die Chlorentwicklung stärker und die Masse gelatinirte vollständig. Sie wurde im Wasserbade eingetrocknet, und hinterliefs, nach Wiederauflösung, 0,985 Grm. Kieselerde. Diese wurde sodann durch Kochen in kohlen saurem Natron gelöst, die Lösung mit siedendem Wasser verdünnt, das Klare abgossen, und der Rückstand noch einmal mit kohlen saurem Natron gekocht; dabei blieben vom Alkali ungelöst feine Quarzkörner, etwas der Zersetzung entgangenes Steinpulver, und ein leichtes graugelbes Pulver, welches von dem ersteren abgeschlemmt werden konnte. Dieses Pulver wog 0,05 Grm., das schwerere aber 0,018, also zusammen 0,07 Grm., wodurch für die aufgelöste reine Kieselerde 0,915 Grm. übrig bleiben. Das graugelbe Pulver enthielt viel Kieselerde in seiner Zusammensetzung und schmolz mit kohlen saurem Natron vor dem Löthrohr zu Glas. Näher habe ich es nicht untersucht.

c) Die Lösung im Wasser, welche von der Kieselerde abfiltrirt worden war, wurde mit kaustischem Ammoniak gefällt, und der Niederschlag mit siedendem Wasser gut ausgewaschen. Die durchgegangene ammoniakalische Flüssigkeit wurde mit dem eingedunsteten Waschwasser vermischt, dann mit Oxalsäure versetzt und gelinde erwärmt, bis sie, die sogleich trübe geworden, sich

vollkommen abgeklärt hatte. Der gefällte oxalsäure Kalk, gebrannt und mit kohlen saurem Ammoniak behandelt, gab an etwas bräunlichem kohlen sauren Kalk 0,241 Grm. Dieser wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung erstlich mit Bromwasser, und dann, in einer verkorkten Flasche, mit sehr verdünntem Aetzammoniak versetzt, bis die Säure etwas damit übersättigt war. Nach 24 Stunden hatte sich aus der, allmählig gelb gewordenen, Lösung Manganoxyd abgesetzt, welches, abgesondert und geglüht, 0,010 Grm. wog. Das Gewicht des kohlen sauren Kalks betrug also 0,23 Grm., entsprechend 0,1288 Gramm. oder 2,576 Procent reiner Kalkerde.

*d)* Die mit Oxalsäure gefällte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdunstet und der Salniak durch Erhitzen davon verjagt; der Rückstand, mit Wasser ausgelaugt, hinterließ 0,018 Grm. Talkerde, etwas verunreinigt mit Manganoxyd, welches sich aber nicht von ihr abscheiden ließ.

*e)* Aus der Lösung in Wasser wurde durch Verdunstung 0,0205 Grm. eines Gemenges von Chlornatrium und Chlorkalium erhalten. Dieses wurde mittelst Platinchlorid zerlegt, indem man es mit demselben eintrocknete, und das Natriumsalz durch Weingeist vom Kaliumsalz auszog. Auf diese Weise fand sich, daß das Gemenge 0,0113 Chlorkalium und 0,0092 Chlornatrium enthielt; das erstere entspricht 0,007 Grm. Kali, das letztere 0,0049 Grammen Natron.

*f)* Die in *c* gefällte Masse wurde, durch eingemengtes Manganoxydul, beim Auswaschen dunkler. Sie wurde, noch feucht, in Salzsäure aufgelöst und das Filtrum damit vollständig ausgewaschen. Durch die erhaltene Flüssigkeit wurde ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, wodurch ein schwarzer Niederschlag entstand. Aus diesem Niederschlage, welcher gut ausgewaschen worden war, zog wasserstoffschwefliges Schwefelammonium eine geringe Spur von Schwefelzinn aus, die jedoch zu unbedeutend war, um gesammelt oder gewogen zu werden.

Der Niederschlag wurde, zur vollen Oxydation, mit Salpetersäure behandelt, darauf etwas Schwefelsäure hinzugesetzt und die Masse bei gelinder Hitze eingeraucht, bis der Ueberschufs der Schwefelsäure verdunstet war. Wasser zog daraus ein Metallsalz aus, aus welchem Ammoniak weisse Flocken, 0,005 Gr. wiegend, fällte; diese zeigten vor dem Löthrohr alle Eigenschaften des Zinnoxids, und wurden mit kohlensaurem Natron zu einem weissen geschmeidigen Metallkorn reducirt. Das im Wasser Unlösliche war schwefelsaures Bleioxyd und wog 0,052 Grm., entsprechend 0,04 Grm. oder 0,8 Procent vom Gewicht des Steins an Bleioxyd.

g) Die mit Schwefelwasserstoff gefällte Flüssigkeit wurde bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet, wobei sie gegen das Ende gelatinirte, und, nach Wiederauflösung in Wasser, 0,034 Grm. Kieselerde hinterliess. Die Lösung wurde mit einem Ueberschufs von kaustischem Kali gefällt und der Niederschlag damit gekocht. Das Alkali zog daraus 0,003 Grm. eines Stoffs, welcher beim Glühen mit Kobaltsolution blau wurde, ohne zu schmelzen, also Thonerde war; weder diese noch die alkalische Flüssigkeit enthielt eine Spur von Phosphorsäure.

h) Die mit Kali behandelte Masse löste sich leicht in verdünnter Salzsäure, unter Zurücklassung von Manganoxyd, welches, gewaschen und geglüht, 0,081 Grm. wog; es fand sich mit einer so unbedeutenden Menge von Eisenoxyd und Thonerde verunreinigt, dafs sie ganz vernachlässigt werden konnte.

i) Die Lösung in Salzsäure wurde mit kaustischem Ammoniak neutralisirt, und, nachdem sie durch Abdunsten concentrirt worden, reines schwefelsaures Kali in derselben gelöst, so lange sie noch etwas davon aufnahm. Dabei bildete sich ein feiner pulverförmiger weisser Niederschlag; dieser wurde auf ein Filtrum gebracht, mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali gewa-

schen, und darauf vom Filtrum durch siedendes Wasser aufgelöst, welches ihn ohne Rückstand aufnahm. Die Lösung, mit kaustischem Kali gefällt, gab eine weißliche Erde, welche, was die Abwesenheit von Cerium beweist, beim Waschen nicht gelb wurde, und, geglüht, 2,817 Grammen wog; sie war Thorerde, die sich, durch eine nicht abzuschneidende, aber doch auf Platinblech durch kohlen-saures Natron erkennbare Spur von Manganoxyd, in's Gelbe zog. Jedenfalls war die Menge des letzteren zu gering, als daß sie in einem bemerkungswerthen Grade auf das Gewicht der Erde hätte einwirken können. Bei der Probe, welche ich im Uebrigen mit dieser Erde an-gestellt, fand ich sie frei von jeder andern Einmischung.

*k)* Die mit schwefelsaurem Kali gefällte Flüssigkeit, wurde mit kaustischem Kali niedergeschlagen, der Nie-derschlag gut gewaschen und sodann mit kohlen-saurem Ammoniak behandelt. Das vom kohlen-sauren Ammo-niak Ungelöste wog geglüht 0,1905 Grm. Es löste sich in Salzsäure und wurde auf die gewöhnliche Weise, mit-telest bernsteinsauren Ammoniaks, in 0,162 Grm. Eisen-oxyd und 0,0285 Grm. Manganoxyd zerlegt.

*l)* Die Lösung im kohlen-sauren Ammoniak wurde zur Trockne verdunstet. Die trockne Masse wurde mit verdünnter Essigsäure übergossen und digerirt; sie färbte sich dadurch gelb und gab mit kaustischem Ammoniak einen schönen hochgelben Niederschlag, welcher nach dem Waschen und Glühen schwarzgrün wurde und 0,079 Gr. wog; er war nun Uranoxydul.

*m)* Das von der Essigsäure Ungelöste war gelbgrau. Es löste sich in Salzsäure ohne Farbe auf. Die Lösung wurde mit Weinsäure versetzt und sodann mit Ammo-niak übersättigt, ohne daß ein Niederschlag entstand. Schwefelwasserstoff schied daraus eine geringe Spur Schwe-feleisen ab, welche, in Salpetersäure gelöst und mit Am-moniak gefällt, 0,008 Grm. Eisenoxyd gab.

*n)* Die mit Schwefelwasserstoff gefällte Flüssigkeit

wurde in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne verdunstet, der Salmiak fortgeraucht und die Weinsäure weggebrennt; es blieben nun 0,073 Grm. einer schwach gelblichen Erde zurück, welche weder Yttererde noch Titansäure enthielt, sondern sich in jeder Beziehung als eine mit geringer Spur von Manganoxyd verunreinigte Thorerde verhielt.

Ich muß hiebei bemerken, daß die Gegenwart der Thorerde in der mit schwefelsaurem Kali gefällten Flüssigkeit von einem Fehler herrührte, nämlich davon, daß die Erde nicht vollständig mit dem schwefelsauren Kali ausgefällt worden war, was indess sehr leicht geschieht, sobald man eine nicht zu sehr concentrirte Lösung anwendet. Ich werde bei der Beschreibung des Doppelsalzes wieder hierauf zurückkommen.

Stellt man die Resultate der Analyse zusammen, so findet man, daß der Thorit enthalten hat:

	In 5 Grm.	In 100 Th.
Thorerde <i>i</i> ) 2,8175 + <i>n</i> ) 0,073	= 2,8905	57,91
Kalkerde <i>c</i> ) . . . . .	= 0,1288	2,58
Eisenoxyd <i>k</i> ) 0,162 + <i>m</i> ) 0,008	= 0,1700	3,40
Manganoxyd <i>c</i> ) 0,01 + <i>h</i> ) 0,081 + <i>k</i> ) 0,0285 . . . . .	= 0,1195	2,39
Talkerde <i>d</i> ) . . . . .	= 0,0180	0,36
Uranoxyd <i>h</i> ) 0,079 Oxydul + 0,014 Sauerstoff . . . . .	= 0,0804	1,61
Bleioxyd <i>f</i> ) . . . . .	= 0,0400	0,80
Zinnoxyd <i>f</i> ) . . . . .	= 0,0050	0,01
Kieselerde <i>b</i> ) 0,915 + <i>g</i> ) 0,034	= 0,9490	18,98
Wasser <i>a</i> ) $\frac{1}{2}$ (0,19 $\times$ 5) . . . . .	= 0,4750	9,50
Kali <i>e</i> ) . . . . .	= 0,0070	0,14
Natron <i>e</i> ) . . . . .	= 0,0049	0,10
Thonerde <i>g</i> ) . . . . .	= 0,0030	0,06
Ungelöstes Steinpulver <i>b</i> ) . . . . .	= 0,0700	1,70
Verlust . . . . .	= 0,0359	0,49
	<hr/>	<hr/>
	5,0000	100,00.



Da in dieser Analyse Chlor bei der Auflösung des Minerals entwickelt wurde, so ist klar, daß sowohl das Eisen als das Mangan darin als Oxyd enthalten sind. Aus der Untersuchung über das Sättigungsvermögen der Thorerde, welche weiterhin angeführt werden wird, geht hervor, daß der Sauerstoff der Basen zusammen gleich ist dem Sauerstoff der Kieselerde. Die Thorerde enthält etwas weniger als das Zweifache des Sauerstoffgehalts der übrigen Basen; die große Anzahl derselben, und der Umstand daß es theils Basen mit *einem*, theils Basen mit *drei* Atomen Sauerstoff sind, unter denen sich kein einfaches Multiplum entdecken läßt, veranlaßt mich aber, den Thorit als ein zufälliges Gemenge von mehreren wasserhaltigen Silicaten zu betrachten, in welchem die Sauerstoffmenge des Wassers, der Basen und der Kieselerde gleich ist, und von welchem die Verbindung:  $\text{Th}^3 \text{Si} + 3\text{H} (\text{ThS} + \text{Aq}) \cdot 71 \frac{1}{2}$  Proc. ausmacht.

## 2. Untersuchung der Thorerde und deren metallischen Grundlage.

1. *Thorium*. Die Thorerde wird weder von Kohle noch von Kalium reducirt. Aber das Thorium kann isolirt werden, sowohl, wenn man Fluorthorium vereinigt mit Fluorkalium, als auch, wenn man wasserfreies Chlorthorium mit Kalium vermischt und erhitzt. Das Letzte geht am besten und giebt die Thorerde am reinsten. Das Chlorthorium wird bereitet, indem man Thorerde mit Kohle mischt und in einem Strom von Chlorgas glüht. Die Zersetzung des Chlorthoriums durch das Kalium geschieht unter einer sehr schwachen Detonation, welche, wenn man das Chlorthorium ganz wasserfrei anwendet, kaum bis zur Feuerentwicklung geht, und deshalb mit völliger Sicherheit in Glasgefäßen vorgenommen werden kann. Auch die Fluorverbindung giebt mit Kalium eine sehr schwache Detonation.

Um mich zu versichern, daß die Thorerde nicht vom

Kalium reducirt werde, vermischte ich wasserfreie schwefelsaure Thorerde mit Kalium in geringem Ueberschuß, und erhitzte das Gemenge in einem bedeckten Porcellantiegel. Die Zersetzung geschah mit einer äußerst heftigen Detonation, wodurch der Tiegel zum Weißglühen kam, und das überschüssige Kalium sich verflüchtigend zwischen dem Deckel und Tiegel hervordrang, und daselbst mit einer starken Flamme brannte. Wasser zog nach dem Erkalten Schwefelkalium aus, und liefs die Erde schneeweifs zurück.

Wenn man Chlorthorium mit Kalium verpufft, so erhält man eine dunkelgraue Masse, welche anfangs, wie gewöhnlich bei diesen Reductionen, Wasserstoffgas entwickelt, was aber bald aufhört, worauf ein graues schweres Metallpulver zurückbleibt. Dieses Pulver ist dunkel bleigrau, läfst sich nach dem Trocknen zusammendrücken, und wird, wenn man es mit einem polirten Agat drückt, eisengrau und metallisch glänzend; es scheint denselben Grad von Metallheit zu besitzen wie das Aluminium. Vom Wasser wird es nicht oxydirt, weder vom warmen noch vom kalten; wenn man es aber gelinde erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit einem ganz ungewöhnlichen Glanz. Das Ganze verwandelt sich in eine Feuermasse, die mit keiner Erscheinung besser verglichen werden kann, als mit der, welche sich einstellt, wenn man zu schmelzendem Phosphor, der sich über Quecksilber in einer Eprouvette befindet, eine Blase Sauerstoff hinzutreten läfst. Die starke Lichtentwicklung hiebei bewirkt, daß die brennende Masse wie eine einzige ungewöhnlich leuchtende Flamme aussieht. Kleine Körner von Thorium, welche man in die Flamme einer Weingeistlampe fallen läfst, brennen mit einem weissen Feuerschein, und scheinen im Augenblick der Verbrennung ein vielfach größeres Volumen anzunehmen. Die nach der Verbrennung zurückbleibende Thorerde ist schneeweifs, ohne die geringsten Anzeigen von einer erlittenen Schmelzung oder eines Zusammenhanges der Theile.

Wenn man Thorium mit verdünnter *Schwefelsäure* übergießt, so entsteht ein rasches Aufbrausen und eine Entwicklung von Wasserstoffgas, die aber bald abnimmt, so daß man nun die Mischung erwärmen kann, ohne daß sich Thorium bedeutend auflöst. Man kann sogar aus einem mit Thorerde verunreinigten Thorium die Thorerde durch Digestion mit einem Gemische von Schwefelsäure und Wasser ausziehen und dadurch das Thorium reinigen; indeß vermindert sich dieses doch bei der Operation, und wenn man sie lange fortsetzt, kann man es vollständig auflösen. Salpetersäure wirkt fast noch weniger, als die Schwefelsäure, auf das Thorium; man kann das Thorium mit ihr kochen, ohne daß die Auflösung bedeutend vorschreitet. Dagegen wird das Thorium von Salzsäure ganz leicht und, mit Hülfe der Wärme, in ganz Kurzem vollständig und unter Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst. Von Fluorwasserstoffsäure wird es eben so unbedeutend wie von Schwefelsäure angegriffen. Kaustische Alkalien wirken auf nassem Wege nicht auf das Thorium.

2. *Die Thorerde*, welche bei der Oxydation des Thoriums gebildet wird und die einzige Oxydationsstufe desselben zu seyn scheint, hat folgende Eigenschaften: sie ist farblos, schwer, in keiner andern Säure als nur in concentrirter Schwefelsäure löslich, und erfordert dazu eine höhere Temperatur.

*Bereitung der Thorerde aus dem Thorit.* Das Mineral wird, auf die bei der Analyse angegebene Art, in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und die Erde mit Ammoniak ausgefällt. Nachdem der Niederschlag auf ein Filtrum gebracht und gut ausgewaschen ist, löst man ihn in verdünnter Schwefelsäure und verdunstet darauf die Lösung in der Wärme, wobei sich ein voluminöses schwefelsaures Salz absetzt. Wenn nur eine geringe Menge von Flüssigkeit übrig ist, wird sie abgegossen, und das zurückgebliebene Salz mit

siedendem Wasser gewaschen, ausgepresst und gegläht, worauf dann die Erde rein zurückbleibt.

Die abgegoßene Flüssigkeit und das Waschwasser enthalten noch Thorerde. Man sättigt den Ueberschufs von Säure so genau wie möglich mit kaustischem Ammoniak, setzt dann Oxalsäure hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und wäscht darauf den Niederschlag mit Wasser, welches etwas freie Oxalsäure enthält. Dabei bleiben Mangan, Eisen und Uran in der Lösung, und die oxalsäure Thorerde wird auf ein Filtrum gebracht. Sie giebt nach dem Brennen eine Erde, welche sich etwas in's Gelbe zieht, in Folge einer geringen Beimengung von Manganoxyd, das dieser Erde hartnäckiger als irgend ein anderer Körper anhängt.

Man kann auch die Thorerde in Form eines Doppelsalzes fällen, indem man der Flüssigkeit, so lange bis sie gesättigt ist, schwefelsaures Kali in fester Gestalt hinzusetzt, und man erhält sie auf diese Weise vollständiger ausgefällt, als mit Oxalsäure.

Das Hydrat der Thorerde erhält man, wenn man das mit siedendem Wasser gewaschene schwefelsaure Salz in kaltem Wasser auflöst, was zwar langsam, aber doch vollständig geschieht, und sie dann mit kaustischem Kali fällt und auf einem Filtrum auswäscht. Der Niederschlag ist gelatinöse wie Thonerdehydrat, sinkt aber leicht zusammen. Während des Trocknens und Waschens zieht er leicht Kohlensäure an. An der Luft getrocknet, backt er zu harten glasigen Klumpen zusammen; im luftleeren Raum über Schwefelsäure bildet er dagegen ein weißes Pulver. Er verliert sein Wasser bei gelindem Glühen. Das noch feuchte Thorerdehydrat löst sich ganz leicht in Säuren. Nach dem Trocknen löst es sich aber sehr träge und langsam, und nach Verjagung des Wassers im Glühen ist die Erde ganz unlöslich in Salzsäure und Salpetersäure.

Das Thorerdehydrat ist unlöslich in kaustischen Al-

kalien; dagegen lösen sich das Hydrat, das kohlen-saure Salz und die basischen Salze in kohlen-saurem Alkali, sogar in kohlen-saurem Ammoniak. Sie lösen sich schwach, wenn das Alkali sehr verdünnt ist, aber ziemlich leicht und reichlich, wenn die Lösung concentrirt ist. Wenn man eine Lösung von Thorerde in kohlen-saurem Ammoniak in eine Flasche schüttet, diese darauf zupropft und bis zu  $+50^{\circ}$  C. oder nahe daran erwärmt, so trübt sich die Flüssigkeit stark und es schlägt sich viel Thorerde nieder, die sich aber nach dem Erkalten langsam wieder löst, so daß die Flüssigkeit zuletzt ganz klar wird. Ein Zusatz von Ammoniak trübt die Auflösung nicht, hingegen wird sie dadurch wieder klar, wenn sie zuvor durch eine anfangene Fällung trübe war.

Wenn die Thorerde mit kaustischem oder kohlen-saurem Alkali bis zum Glühen erhitzt wird, so schmilzt sie nicht damit zusammen; auch wird sie durch diese Behandlung nicht löslich in Salzsäure oder Salpetersäure, sondern diese ziehen aus ihr nur die fremden Stoffe, mit denen sie verunreinigt seyn kann, und welche aus der ohne Alkali geglühten Erde nicht durch Säuren ausgezogen werden können. Wenn die mit Alkali gebrannte Erde mit Wasser oder Säuren behandelt wird, so zerfällt sie zu einer weissen milchigen Masse, welche, wie Titansäure, beim Waschen durch das Filtrum geht, was man aber durch einen Zusatz von Salzsäure oder Salmiak zum Waschwasser verhüten kann.

Die Thorerde wird durch Glühen hart, ist dann schwer zu feinem Pulver zu zerreiben. Ihr spezifisches Gewicht ist größer als das irgend einer andern Erde, und wetteifert mit dem des Bleioxyds. Ich fand es  $\approx 9,402$ . Das spezifische Gewicht des Thorits ist daher bedeutend geringer, als es aus dem der isolirten Erde würde hervorgehen müssen.

Vor dem Löthrohr verhält sich die Thorerde folgendermaßen. Für sich allein ist sie unveränderlich, un-

schmelzbar. In Borax ist sie äußerst trüglöslich, und das klare Glas läßt sich nicht unklar flattern; man kann ihn aber so stark mit ihr sättigen, daß es beim Erkalten milchig wird. Vom Phosphorsalz wird sie auch ganz träge gelöst. Vom kohlen sauren Natron wird sie nicht aufgelöst.

Die Zusammensetzung der Thorerde habe ich durch Zerlegung ihrer Verbindung mit Schwefelsäure zu bestimmen gesucht. Das durch Kochen gefällte schwefelsaure Salz wurde in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung erstlich mit etwas im Ueberschuß hinzugesetztem kaustischem Kali gefällt; die vollständig ausgewaschene und geglühte Erde wog 0,6754 Grm. Die durchgegangene alkalische Flüssigkeit, mit Salzsäure übersättigt und mit Chlorbarium gefällt, gab 1,159 Grm. schwefelsauren Baryts. Bei einem andern Versuch wurden 1,0515 Grm. Thorerde und 1,832 Gramm schwefelsauren Baryts erhalten.

Um die Zahl der Sauerstoffatome in der Erde zu bestimmen, analysirte ich das Doppelsalz von schwefelsaurer Thorerde und schwefelsaurem Kali. 0,801 Grm. Krystalle dieses Salzes verloren beim Fatesciren auf einer Sandkapelle 0,0365 Grm. Wasser und wurden undurchsichtig, milchweiß; der Verlust vergrößerte sich nicht in einer Hitze, bei der Zinn schmolz. Die rückständigen 0,7645 Grm. wurden in warmem Wasser gelöst und mit kaustischem Ammoniak gefällt; sie gaben 0,265 Grm. geglühter Erde. Die durchgegangene Flüssigkeit hinterließ, nach gewöhnlicher Behandlung, 0,3435 Grm. schwefelsauren Kali's, wonach also die mit der Erde verbundene Schwefelsäure 0,156 Grm. betrug, oder eben so viel, als in dem schwefelsauren Kali befindlich war. Diese Analyse giebt zur Berechnung des Atomengewichts zwei Data, nämlich in der Schwefelsäure und in dem schwefelsauren Kali. Nach der ersteren berechnet wird es = 851,3, nach dem letzteren = 841,73. Von den oben angeführten Ana-

lysen des schwefelsauren Salzes giebt die erste 849,664, und die zweite 836,86. Die Mittelzahl aus allen vier ist =844,9, welche vermuthlich der Wahrheit am nächsten kommt.

Da indess die Thonerde und das Eisenoxyd mit der Schwefelsäure Salze geben, in denen der Sauerstoff der Säure nur das Zweifache von dem der Basen ist, und da diese Salze sich mit schwefelsaurem Kali in solchem Verhältniß verbinden, daß die Menge der Schwefelsäure in den beiden vereinigten Salzen gleich ist; so entsteht die Frage, ob dieß auch bei der Thonerde der Fall sey; dieß ist um so möglicher, als die beim Kochen gefällte schwefelsaure Thonerde ein basisches Salz zu seyn scheint. Und in diesem Falle würde die Erde 3 Atome Sauerstoff enthalten, oder anderthalbmal so viel, als die angeführten Analysen angeben.

Ich analysirte deshalb das Salz, welches bei freiwilligem Verdunsten aus einer sauren Auflösung von schwefelsaurer Thonerde herauskrystallisirt, fand aber darin die Basis und die Säure in demselben Verhältnisse wie vorhin, nur die Menge des Krystallwassers war anders. Ich übergoss nun ein bestimmtes Gewicht des durch Kochen gefällten Salzes mit Schwefelsäure, rauchte dann die Säure über einer Lampe fort, und wog das Salz, als es aufhörte einen Rauch zu geben. In den meisten Versuchen hörte das Verdunsten der Säure bei einem Punkte auf, welcher einer Vermehrung der zuvor im Salze enthaltenen Säuremenge um das Anderthalbfache entsprach; allein es stand niemals genau bei diesem Punkte still, sondern gab bald mehr, bald weniger zu erkennen; im letzteren Fall löste sich aber sogleich das Salz nicht mehr vollständig im Wasser auf. Jedenfalls beweiset dieß, daß es eine wasserfreie Verbindung von Thonerde mit mehr Schwefelsäure giebt.

Um aus diesem Labyrinth zu kommen, bereitete und analysirte ich eine Portion wasserfreien Chlortho-

riums; die Analyse desselben gab das Atomengewicht der Thorerde = 838. Ich halte jedoch diese Zahl für weniger zuverlässig, als die zuvor angeführte, weil hiebei, vermuthlich von einem durch die Kohle hineingebrachten Eisengehalt, eine etwas gefärbte Erde erhalten wurde.

Betrachten wir die Mittelzahl aus den bei den schwefelsauren Salzen erhaltenen Resultaten als die der Wahrheit am nächsten kommende, so ist das Atomengewicht der Thorerde = 844,9. In diesem Falle besteht die Thorerde in 100 Theilen aus:

Thorium	88,16
Sauerstoff	11,84

und das Thorerde-Hydrat aus:

Thorerde	88,25
Wasser	11,75.

Das Symbol für ein Atom Thorium = 744,9 könnte werden: Th, das für die Thorerde Th, und das für deren Hydrat ThH.

Die Thorerde unterscheidet sich von andern Erden hauptsächlich durch ihr Verhalten in Verbindung mit Schwefelsäure, indem dabei durch Kochen ein Salz gefällt wird, welches sich in der Kälte ganz langsam, aber doch vollständig wiederum auflöst. Indefs ist bei Anwendung dieser Reaction zu bemerken, daß sie nicht eintritt, wenn solche Basen zugegen sind, mit denen die Thorerde Doppelsalze, welche beim Kochen nur unbedeutend gefällt werden, bildet.

Von *Thonerde* und *Beryllerde* unterscheidet sich die Thorerde dadurch, daß sie in kaustischem Kali unlöslich ist, worin sich jene auflösen.

Von der *Yttererde* ist sie darin verschieden, daß sie mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz giebt, welches in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali unlöslich ist; dadurch kann man sie auch einigermaßen quantitativ von der Yttererde trennen.

Von



Von der *Zirkonerde* weicht sie dadurch ab, dafs die Zirkonerde, wenn sie in der Wärme mit schwefelsaurem Kali gefällt worden ist, hernach gröfstentheils in Wasser und in Säuren unlöslich ist, auch dadurch, dafs die Thorerde durch Cyaneisenkalium gefällt wird, wodurch die Salze der Zirkonerde nicht getrübt werden.

Vom *Ceroxydul* unterscheidet sie sich dadurch, dafs sie beim Trocknen und Brennen nicht die Farbe des Ceroxyds annimmt, dafs sie vor dem Löthrohr weder mit Borax noch mit Phosphorsalz ein gefärbtes Salz giebt, weder kalt noch warm, wenn nämlich die Erde zuvor vollständig vom Eisen befreit worden ist.

Von der *Titansäure* unterscheidet sie sich sowohl durch ihre Fällung mittelst schwefelsauren Kali's, als auch durch das charakteristische Verhalten der Titansäure vor dem Löthrohr.

Von den eigentlichen Metalloxyden, denen man sie, wegen ihrer Schwere, beizuzählen versucht seyn könnte, unterscheidet sie sich dadurch, dafs sie nicht vom Schwefelwasserstoffgas gefällt wird.

Ihre, zuvor erwähnten, Aehnlichkeiten mit der basisch phosphorsauren Yttererde sind folgende: dafs ihre Salze rein zusammenziehend schmecken; dafs das schwefelsaure krystallisirte Salz bei Behandlung mit Wasser unklar wird, und ein weifses Skelett von der Form der Krystalle zurückläfst; dafs mehrere ihrer Salze beim Kochen gefällt werden und sich dann auf das Gas als eine emailweifse, sehr festsitzende Rinde niederschlagen; dafs das Hydrat der Erde beim Trocknen Kohlensäure anzieht; dafs sie sich in kohlensaurem, aber nicht in kaustischem Alkali löst; dafs beide von Blutlauge gefällt werden u. s. w. Durch die oben angeführten Kennzeichen unterscheidet sie sich aber leicht von der Yttererde, so wie auch dadurch, dafs das Chlorthorium beim Kochen nicht gefällt wird, wie es bei einer Auflösung von basisch phosphorsaurer Yttererde in Salzsäure der Fall ist.

3. *Thorium und Schwefel.* Wenn Thorium, mit Schwefel vermischt, erhitzt wird, so destillirt erstlich Schwefel ab, dann entzündet sich das Metall in dem Schwefelgase und verbrennt fast mit demselben Glanze wie in der Luft. Das Product ist ein gelbes Pulver, welches durch Zusammendrücken zwar glänzend wird, aber keinen metallischen Strich annimmt. Beim Rösten in einem offenen Glasrohr bleibt Thorerde zurück und Schwefel sublimirt sich (auch wenn das Schwefelthorium zuvor in einem Strom von Wasserstoffgas bis zum Glühen erhitzt worden war); aber es verbrennt nicht mit irgend einer Art von Lebhaftigkeit. Wird es mit wasserhaltigen Säuren übergossen, so riecht es im ersten Augenblick etwas nach Schwefelwasserstoffgas; aber es scheint nicht merklich aufgelöst zu werden, selbst nicht in der Wärme; sogar Salpetersäure greift es schwach an. In kaltem Königswasser bleibt es ebenfalls unverändert, aber beim Erhitzen löst es sich unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas ohne Rückstand auf. Die Lösung enthält schwefelsaure Thorerde.

4. *Thorerde und Phosphor* verbinden sich unter Feuererscheinung, wenn man Thorium in Phosphorgas erhitzt. Das Phosphorthorium ist dunkelgrau, metallisch glänzend, dem Graphit ähnlich, wird nicht vom Wasser angegriffen, und verbrennt beim Erhitzen zu einem phosphorsauren Salz.

5. *Salze von Thorium.* Die Salze, welche das Thorium sowohl mit Salzbildern, als auch in oxydirter Form mit Sauerstoffsäuren giebt, zeichnen sich durch einen stark und rein zusammenziehenden Geschmack aus, welcher von keinem sauren, süßen oder bitteren begleitet wird, und am meisten dem des reinen Gerbestoffs gleich kommt. Hinsichtlich dieses Geschmacks nähern sie sich also am meisten den Zirkonium-Salzen. Ihre Auflösungen werden von Oxalsäure und von Cyaneisenkalium mit weißer Farbe gefällt, und von schwefelsaurem Kali, wel-

ches man in ihnen löst, langsam getrübt. Diese drei Reagentien scheiden sie von allen andern ungemischten Salzen, bis auf die des Ceriumoxyduls, von denen sie sich indess dadurch unterscheiden, daß sie mit kaustischem Alkali farblose, an der Luft nicht gelb werdende, Niederschläge geben, wie es mit den Ceroxydulsalzen der Fall ist. Die Salze der Thorerde werden beim Glühen zersetzt, und lassen die Erde, welche die Säuren leichter fahret läßt als die Zirkonerde, im isolirten Zustand zurück.

a) Haloïdsalze.

*Chlorthorium* erhält man, wenn man Thorerde mit reinem Zucker mengt, das Gemenge in einem bedeckten Platintiegel vollständig verkohlet, und es darauf in einem Porcellanrohr in einem Strom von wasserfreiem Chlorgas glüht. Die Zersetzung geschieht sehr langsam und das Chlorthorium ist nicht sehr flüchtig. Das Meiste erstarrt dort, wo die Röhre aufhört zu glühen; man muß deshalb die Masse, welche zersetzt werden soll, nicht bis dahin reichen lassen, wenn man sie bestimmt abzuscheiden wünscht. Das Chlorthorium setzt sich in Form eines weißen, dicken, halbgeschmolzenen und krystallinischen Ringes ab, vor welchem sich einige lose Schuppen ablagern. Dem Chlorgas folgt während der Operation ein weißer Rauch, welcher sich in der an die Porcellanröhre angesetzten gläsernen Vorlage absetzt. Er bildet daselbst eine nicht krystallinische Masse, die sich nur partiell in Wasser löst, und auf dem Glase eine durchscheinende Thorerde hinterläßt; diese läßt sich nicht abspülen und sitzt nach dem Trocknen des Glases so fest, daß man glauben könnte, das Glas wäre dabei angegriffen worden; nur von concentrirter Schwefelsäure wird sie abgelöst, aber weder von Salzsäure noch Salpetersäure. Diese Erscheinung scheint davon herzurühren, daß das pulverförmig abgesetzte Chlorthorium in dem Augenblick, wo

es die Luft berührt, von deren Feuchtigkeit in ein basisches Salz verwandelt wird; doch sehe ich nicht ein, wodurch die bei Auflösung in Wasser abgeschiedene Erde denselben Zustand von Unlöslichkeit erlangt, in den sie durch's Glühen versetzt wird.

Das neutrale Chlorthorium erhitzt sich stark mit Wasser, und löst sich, wenn man den compacten, während der Operation halbgeschmolzenen, Theil desselben genommen hat, vollkommen darin auf.

Das Thorerdehydrat löst sich leicht in Salzsäure. Bei Verdunstung der Lösung bis zu einer gewissen Concentration, besonders wenn sie Säure in Ueberschuß enthält, wodurch das Salz weniger leichtlöslich wird, gesteht sie nach dem Erkalten zu einer strahlig angeschossenen Masse. Verdunstet man sie bei gelinder Wärme zur Trockne, so erhält man eine zerfließliche Salzmasse, welche auch in trockner Luft weder krystallisirt noch eintrocknet. Erhitzt man die erhaltene Salzmasse stärker, so zersetzt sie sich; es wird Thorerde gebildet und Salzsäure geht fort. Das wasserhaltige Chlorthorium löst sich in starker Salzsäure, obgleich träger als in Wasser; das Chlorzirkonium dagegen ist in Salzsäure fast unlöslich. Das Chlorthorium löst sich leicht in Alkohol.

Chlorthorium verbindet sich mit Chlorkalium zu einem in Wasser sehr leichtlöslichen, fast zerfließlichen, Doppelsalz, welches in einen Strom von Salzsäuregas eingetrocknet und geglüht werden kann; es wird dabei etwas Chlorthorium sublimirt, und ein wenig wird von noch zurückgehaltenem Wasser zersetzt, allein das Meiste hält sich unverändert. Ich benutzte unter andern diese Eigenschaft, um Thorium daraus mit Kalium zu reduciren \*). Das Doppelsalz kann krystallisirt erhalten wer-

\*) Ein Versuch, auf gleiche Weise ein wasserfreies Chlorkalium-Aluminium zur Reduction zu erhalten, mißglückte gänzlich, weil nur eine höchst geringe Menge Chloraluminium unzersetzt zurückblieb.

den, obgleich, wegen seiner Leichtlöslichkeit, nur sehr unregelmäßig.

*Bromthorium* erhält man durch Auflösung von Thorerdehydrat in Bromwasserstoffsäure. Die Lösung, welche einen Ueberschufs von Säure enthält, wird dem freiwilligen Verdunsten überlassen, worauf eine zähe gummiähnliche Masse zurückbleibt, welche durch Zersetzung der überschüssigen Säure sich tief brandgelb färbt, und diese Farbe durch einen mehrtägigen directen Sonnenschein, bei  $+30^{\circ}$  C., nicht verlor \*). Wenn man ein wenig Bromkalium zusetzt, entsteht ein Doppelsalz und dann verdunstet das Brom sogleich.

*Fluorthorium* ist unlöslich in Wasser und in Fluorwasserstoffsäure. Man erhält es, wenn man das Hydrat der Erde in dieser Säure auflöst. Verdunstet man die überschüssige Säure, nachdem sie klar geworden, so bleibt fast kein Rückstand. Das Fluorthorium ist ein emailwei-

\*) Ich habe versucht, die Ursache dieser Färbung auszumitteln, und gefunden, dass sie von einer Eigenschaft herrührt, die das Jod im höchsten Grad besitzt, das Brom in geringerem, und das Chlor gar nicht, nämlich von der, höhere Verbindungsgrade als die den Oxyden entsprechende zu geben. Jod giebt sie selbst mit den stärksten Basen, Kalium und Natrium, auch giebt es leichtlösliche, krystallisirende, höhere Jod-Verbindungsgrade mit Calcium und Magnesium u. s. w., welche mit dem Hydrat der Erde sich zu unlöslichen basischen Verbindungen vereinigen. Mit vielem Wasser verdünnt, zersetzen sich diese und scheiden die Erde ab. Brom giebt nur mit schwächeren basischen Metallen, zuerst mit Bromcalcium, diese höhern Verbindungen, die von Wasser zerlegt werden. Kalkhydrat mit Brom in Ueberschufs behandelt, und dann im Vacuo über trockenem Aetzkali abgedunstet, giebt eine solide zinnoberrothe Masse, welche vom Wasser zersetzt wird, unter Abscheidung eines gelben Pulvers und Bildung einer bleichenden Flüssigkeit, die aber bald alle Farbe verliert, und damit auch ihre Bleichkraft. Die Flüssigkeit enthält dann Bromcalcium und bromsauren Kalk. Auf eine ähnliche Weise erhält man das brandgelbe Bromthorium, eine chemische Verbindung von Brom und neutralem Bromthorium.

fses schweres Pulver, welches im Glühen nicht zersetzt und vom Kalium sehr unvollständig zerlegt wird.

*Fluorthorium-Kalium* ist ein in Wasser unlösliches Salz, welches bei Vermischung eines Thorerdesalzes mit Fluorkalium niederfällt. Es zersetzt sich nicht im Glühen, und Kalium reducirt Thorium daraus, aber ganz ohne Feuererscheinung.

*Cyaneisen-Thorium* bekommt man, wenn man ein Thorerdesalz, welches keine überschüssige Säure enthält, mit einer Lösung von Cyaneisenkalium vermischt. Der geringste Gehalt von Thorerde in einer Flüssigkeit giebt sich hiedurch zu erkennen. Der Niederschlag ist schwer und emailweis. Säuren lösen ihn auf, und Alkalien zersetzen ihn unter Abscheidung von Thorerdehydrat. — Von dem rothen Cyaneisenkalium werden die Thorerdesalze nicht getrübt.

#### β. Sauerstoffsalze.

*Schwefelsaure Thorerde.* Dieses Salz erhält man, wenn man geglühte Thorerde zu feinem Pulver reibt, und mit einem Gemische von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser übergießt und digerirt, bis alles Wasser verdunstet ist, worauf man die überschüssige Schwefelsäure durch gelinde Hitze verjagt. Das zurückbleibende Salz sieht erdartig aus. Uebergießt man es mit kaltem Wasser, so löst es sich sogleich; wenn aber die Wassermenge so geringe ist, daß das Salz sich mit ihr erhitzt, so erfordert es eine viel längere Zeit zu seiner Lösung. Die Lösung, bei einer niederen Temperatur dem freiwilligen Verdunsten überlassen, setzt durchsichtige Krystalle ab, und hinterläßt endlich eine sehr saure Mutterlauge, welche fast nur Schwefelsäure enthält, und beim Sättigen mit Ammoniak nur unbedeutend gefällt wird.

Das krystallisirte Salz ist neutrale schwefelsaure Thorerde, angeschossen in rhomboëdrischen Krystallen. Diese bleiben bei gewöhnlicher Temperatur und Feuchtigkeit

der Luft unverändert, allein in sehr trockner und warmer Luft werden sie milchweiß, ohne zu zerfallen. Sie enthalten 29,4 Proc. Wasser, dessen Sauerstoff das Fünffache von dem der Erde ist; beim Fatisciren verlieren sie drei Fünftel dieses Wassergehaltes. Dieses Salz löst sich, wie die schwefelsaure Yttererde, so langsam in Wasser, dafs es lange darin liegen kann, ohne dafs sich die scharfen Krystallkanten sichtlich abrunden. Gepülvert, löst es sich leichter, und das Wasser nimmt allmählig sehr viel von ihm auf. Uebergiefst man es mit heifsem Wasser, so verlieren die Krystalle ihre Durchsichtigkeit und werden milchweiß; und wenn man das Wasser bis zum Sieden erhitzt, so setzen sich rings um die Krystalle weißse Wolken ab, welche sich beim Erkalten des Wassers nebst den Krystallen auflösen. Wenn eine sehr verdünnte Auflösung des Salzes bis zum Sieden erhitzt wird, so opalisirt die Flüssigkeit; wenn diese sich aber in einem flachen Gefäße befindet, und man bläst auf sie, so wird sie während des Daraufblasens klar. Diese Erscheinung rührt davon her, dafs das Salz die Eigenschaft besitzt, bei einer etwas höheren Temperatur, welche ich nicht bestimmt habe, weil sie nach der Concentration der Lösung verschieden ist, ein Theil seines Krystallwassers zu verlieren; von den 5 Atomen Wasser behält es nur zwei, und diese neue Verbindung ist höchst schwerlöslich in Wasser, und bleibt so, bis sie wieder die 3 Atome Wasser aufgenommen hat; sie kann daher ohne grofsen Verlust mit Wasser ausgewaschen werden, dessen Temperatur höher ist als die, bei welcher sie aus  $\text{ThS} + 5\text{H}$  in  $\text{ThS} + 2\text{H}$  übergeht.

Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurer Thorerde in einer bis 25° C. gehenden Wärme abdunstet, so fängt sie bei einer gewissen Concentration damit an, auf den Boden eine schneeweisse, fast wollige, sehr voluminöse Masse abzusetzen, welche ein Haufwerk ist von sehr feinen, biegsamen, mikroskopischen Krystallen, be-

stehend aus dem oben erwähnten, durch Kochen fällbaren, Salze, dessen Bildung durch den Ueberschufs der Säure nicht gehindert wird. Es löst sich langsam in kaltem Wasser, besonders wenn die Menge desselben gering ist, und gewöhnlich bleibt dabei eine halbdurchsichtige krystallinische Wolle zurück, welche das Ansehn hat, als wäre sie die Folge einer Zersetzung, sich aber doch endlich ohne Rückstand auflöst. Die schwefelsaure Thorerde ist unlöslich in Alkohol, und wird durch diesen aus ihrer Auflösung in Wasser gefällt. Geschieht die Fällung im Kalten, so bekommt man das Salz mit 5 Atomen Krystallwasser, siedet man aber die weingeistige Flüssigkeit, so erhält man nur das Salz mit 2 At. Wasser.

Der Unterschied zwischen diesen beiden Salzen ist analog mit dem, welchen Mitscherlich bei mehreren krystallisirten Salzen nachgewiesen hat, die bei einer Temperatur einen gewissen Wassergehalt annehmen, bei einer andern aber einen größeren oder geringeren.

Die procentische Zusammensetzung dieser Salze ist folgende:

Schwefelsäure	26,260	1 At.	31,90	1 At.
Thorerde	44,273	1 -	53,78	1 -
Wasser	29,467	5 -	14,32	2 -

Ich habe in dem Vorhergehenden angeführt, dafs die Thorerde ein saures wasserfreies Salz zu bilden schein, welches mich in Ungewifsheit versetzte, ob das durch die Analyse der schwefelsauren Salze erhaltene Resultat über das Atomengewicht der Erde zuverlässig sey.

Ein Gramm durch Kochen gefällter schwefelsaurer Thorerde, an der Luft bei  $+24^{\circ}$  getrocknet, wurde in einem gewogenen Platintiegel mit destillirter Schwefelsäure vermischt, und alsdann über einer Weingeistlampe abgedunstet, bis aller Rauch von fortgehender Säure verschwunden war. Sie wog nun 1,055 Grm. Sie hatte also noch 19,77 Proc. oder etwas mehr als die Hälfte ihres früheren Gehalts an Schwefelsäure aufgenommen.



In einem andern Versuche wurden von 1,192 Grm. auf ähnliche Weise bereiteter schwefelsaurer Thorerde 0,6345 Gramm Erde erhalten, welches nahe mit  $\text{Th}^2 \text{S}^3$  übereinstimmt, aber hier hatte sich offenbar neutrales Salz gebildet, welches sehr träge und langsam aufgelöst wird. Bei mehreren andern Versuchen erhielt ich immer veränderliche Resultate, weil der Punkt, wo die Verdunstung der Schwefelsäure aufhört, gar zu unsicher zu treffen ist. Jedenfalls scheinen diese Versuche zu beweisen, daß es ein wasserfreies saures Salz giebt, welches wahrscheinlich zweimal so viel Säure als das neutrale enthält, und die Eigenschaft besitzt, sich in einigen Augenblicken vollständig in kaltem Wasser zu lösen, und beim Verdunsten, sowohl beim freiwilligen als beim in der Wärme bewirkten, das neutrale Salz zu geben und den Ueberschufs der Säure in der Mutterlauge zurückzulassen.

Um zu bestimmen, ob die Thorerde ein basisches schwefelsaures Salz bilde, und wie dieses zusammengesetzt sey, vermischte ich eine Auflösung von schwefelsaurer Thorerde mit weniger kaustischen Ammoniak als zum Ausfällen der Erde nöthig war. Der Niederschlag, welcher sich anfangs wieder auflöste, war sehr gelatinös und halb durchscheinend. Beim Auswaschen merkte ich nicht, daß das Waschwasser nach dem Verdunsten einen Fleck hinterlassen hätte, allein es wurde von Chlorbarium getrübt. Ich nahm nun einen Theil des Niederschlages ab und analysirte ihn. Er gab, auf 100 Th. Thorerde, 68 Th schwefelsauren Baryts. Das Waschen wurde nun einige Stunden lang mit siedendheißem Wasser fortgesetzt, welches dabei unaufhörlich eine Spur von Schwefelsäure enthielt. Als darauf der Rückstand analysirt wurde, gab er, auf 100 Th. Thorerde, 50 Th. schwefelsauren Baryts. Es scheint hieraus zu folgen, daß das Waschwasser dieses basische Salz beim Ausfüßen zersetzt, Säure auszieht und Thorerdehydrat zurückkläft.

*Schwefelsaures Thorerde-Kali.* Wenn man zu einer Auflösung von Thorerde schwefelsaures Kali in fester

Gestalt hinzusetzt, so wird anfangs nichts gefällt, aber allmählig fängt die Flüssigkeit an trübe zu werden, und in dem Maasse als das Salz sich auflöst, setzt sich in der Flüssigkeit und an der Innenseite des Glases ein schneeweisses Krystallmehl ab, welches dieses Doppelsalz ist. Wenn die Lösung des Thorerdesalzes neutral und sehr concentrirt ist, so erhält man auf diese Weise nicht den ganzen Gehalt an Thorerde ausgefällt, weil sich das Salz bald mit einer dünnen Rinde vom Doppelsalz überzieht, welche man zwar durch Umschütteln davon absondern kann, ohne indess jemals das Salz vollständig ausgefällt zu finden. Diefes war der Fall bei der zuvor beschriebenen Analyse. Wenn man dagegen eine im Sieden gesättigte und noch heifse Lösung von schwefelsaurem Kali anwendet und diese hinzusetzt, so lange sich noch eine Trübung zeigt, so hat man nach dem Erkalten eine ganz von Thorerde befreite Flüssigkeit, selbst wenn sie Säure in Ueberschufs enthält. Dieses Salz ist in einer gesättigten kalten Lösung von schwefelsaurem Kali ganz unlöslich. Es löst sich träge in kaltem Wasser, aber ganz leicht und reichlich in warmem Wasser. Ueberkäft man die Auflösung desselben einer freiwilligen Verdunstung, so schieft es im klaren farblosen Krystallen an, welche ich einmal in rechtwinklichen vierseitigen Prismen erhalten habe, zusammengewachsen mit den langen Seiten zu einem Kreuz, gebildet von den Endflächen der Prismen; diese Krystalle schienen aber hemitropisch zu seyn und hatten einspringende Winkel, an den nach aussen gewandten Seiten der Prismen. Gewöhnlich habe ich die Krystalle desselben zu klein erhalten, um ihre Form etwas näher zu bestimmen.

Kocht man die Auflösung dieses Salzes in Wasser in einem Platingefäfse, so überzieht sich nach einer Weile das Metall mit Thorerde, und es fällt ein basisches, in Wasser unlösliches, Salz nieder. Diese Zersetzung geht indess nur bis zu einem gewissen Punkt, und das Abge-

setzte löst sich sogleich in Säuren. Das Salz ist unlöslich in Alkohol. Es enthält Krystallwasser, welches bei gelinder Erhitzung fortgeht, und die Krystalle milchweiß und undurchsichtig zurückläßt. An der Luft hält es sich unverändert. Es besteht aus:

Schwefelsäure	39,312	}	= $\text{K}\ddot{\text{S}} + \text{Th}\ddot{\text{S}} + \text{H}$ .
Kali	23,138		
Thorerde	33,139		
Wasser	4,412		

Ein Doppelsalz von diesen Körpern in einem andern Verhältnisse habe ich nicht hervorbringen können. Wenn man saures schwefelsaures Kali mit Thorerde schmilzt, erhält man auch dieses Salz; allein es löst sich beim Schmelzen nicht in einem Ueberschuß von zuge-setztem sauren Salz auf, wie es z. B. der Fall ist mit der Zirkonerde, Tantal säure, Titansäure u. s. w., sondern bleibt darin ungelöst.

*Salpetersaure Thorerde* ist leichtlöslich in Wasser und Alkohol. Sie hält sich an der Luft syrupdick und halbflüssig. Ueber Schwefelsäure in einem verschlossenen Raum trocknet sie zu einer krystallinischen Salzmasse ein.

*Salpetersaures Thorerde-Kali* ist sehr leichtlöslich in Wasser; nach freiwilliger Verdunstung zur Syrupsconsistenz, schießt es gänzlich zu einer Masse strahliger Krystalle an. Es löst sich in Weingeist.

*Phosphorsaure Thorerde* ist selbst in einem Ueberschuß von Phosphorsäure unlöslich. Sie fällt in Gestalt eines weißen flockigen Niederschlags nieder, welcher vor dem Löthrohr schwer schmelzbar ist.

*Borsäure Thorerde* ist ein weißer flockiger, in einem Ueberschuß von Borsäure unlöslicher, Niederschlag.

*Kohlensaure Thorerde* wird von kohlensauren Alkalien unter Entwicklung von freier Kohlensäure gefällt; der Niederschlag ist ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung ich aber nicht näher untersucht habe. Es ist

unlöslich in einem mit Kohlensäure gesättigten Wasser. Das Hydrat der Erde zieht die Kohlensäure aus der Luft an, und löst sich daher, nach langsamen Trocknen an der Luft, mit Aufbrausen in Säuren, was nicht der Fall ist, wenn sie im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet worden ist.

*Arseniksaure Thorerde* ist unlöslich in Wasser und Arseniksäure. Sie wird, sowohl aus sauren als aus neutralen Salzen, in Form eines weissen flockigen Niederschlags gefällt.

*Chromsaure Thorerde* ist ein schön hellgelber flockiger Niederschlag, welcher von einem Ueberschufs an Chromsäure zu einem sauren Salze gelöst wird.

*Molybdänsaure* und *wolframsaure Thorerde* werden sowohl aus neutralen als aus sauren Salzen dieser Metallsäuren gefällt. Der Niederschlag ist flockig und weifs.

*Oxalsäure Thorerde* ist ein weifser, schwerer, in einem Ueberschufs von Oxalsäure unlöslicher Niederschlag. In andern freien und verdünnten Säuren ist er höchst unbedeutend löslich. Wenn er auf ein Filtrum gebracht und mit Wasser gewaschen wird, so fängt er bald an milchig durch das Papier zu gehen; durch einen Zusatz von etwas Oxalsäure kann man aber diesem zuvorkommen.

*Oxalsäures Thorerde-Kali* ist ebenfalls ein weifser, in freier Säure nicht löslicher Niederschlag, und dem vorhergehenden ganz gleich; nur dadurch unterscheidet er sich von ihm, dafs er beim Glühen schwarz wird, und, nach dem Fortbrennen der Kohle mit Wasser übergossen, zu einer weissen milchigen Masse zerfällt, und dafs die Lösung kohlenstoffsaures Kali enthält.

*Weinsäure Thorerde*. Wenn Thorerdehydrat mit Weinsäure übergossen wird, so löst es sich auf; setzt man so viel hinzu, dafs ein Theil ungelöst bleibt, so ist dieser ein neutrales Salz, weifs, flockig und trüglöslich in Ammoniak, das nur einen Theil davon aufnimmt. Die

saure Auflösung schmeckt mehr sauer als zusammenziehend, und giebt nach Verdunstung ein krystallisirendes saures Salz. Es löst sich in Alkohol, mit Hinterlassung von neutralem Salz; aber die alkoholische Lösung enthält noch Thorerde, und scheint also ein noch saureres Salz aufgenommen zu haben. Sowohl das saure weinsaure Salz, als auch andere, mit Weinsäure versetzte, Thorerdesalze werden nicht von kaustischem Ammoniak, das man im Ueberschufs hinzugesetzt hat, gefällt. Um aus einer solchen Lösung die Thorerde wieder zu erhalten, giebt es keinen anderen recht sichern Weg, als die Flüssigkeit zur Trockne einzukochen, und die Weinsäure durch Glühen zu zerstören.

*Weinsaures Thorerde-Kali* erhält man, wenn saures weinsaures Kali mit Thorerdehydrat und Wasser digerirt wird. Es ist ein trüglöslisches, krystallinisches Salz, welches von Alkalien nicht gefällt wird, und nur von Blutlauge opalisirend wird.

*Citronensaure Thorerde.* Wenn Thorerdehydrat in Citronensäure aufgelöst wird, so bekommt man ein weißes, flockiges, neutrales Salz ungelöst, und ein saures Salz bleibt in der Flüssigkeit, welche zu einer syrupsdicken Masse eintrocknet, die nicht krystallisirt. Sie schmeckt mehr sauer als zusammenziehend. Das neutrale wie das saure Salz wird leicht vom kaustischen Ammoniak gelöst, ohne Anzeigen von Fällung; und wenn man die Lösung eintrocknet, erhält man von beiden eine durchsichtige gummiartige Masse, welche sich wieder in Wasser löst. Zur Abscheidung der Thorerde muß man also die Citronensäure, wie die Weinsäure, erst zerstören.

*Essigsäure Thorerde.* Wenn man noch feuchtes Thorerdehydrat mit Essigsäure, verdünnt mit Wasser, übergießt, so löst es sich zu einer schleimigen, kleisterartigen, trüben Masse auf, und, wenn man kohlen-saure Thorerde mit concentrirter Essigsäure übergießt, so zerfällt sie, unter Aufbrausen, zu einem Pulver, und es löst

sich sehr wenig in der Säure. Verdunstet man die eine oder die andere dieser Massen bei gelinder Wärme ganz oder nahe zur Trockne, so wird die essigsäure Thorerde unlöslich in Wasser, so dafs man sie auf diese Weise von andern Erden, die, gemeinschaftlich mit einer sehr geringen Spur von Thorerde, als essigsäure Salze gelöst werden, befreien kann. Das essigsäure Salz ist emailweifs und schwer, und geht gerne als eine Milch durch das Filtrum, wenn es nicht mit salmiakhaltigem Wasser gewaschen wird. — Aus neutraler salpetersaurer Thorerde fällt essigsäures Kali nichts, selbst nicht einmal beim Kochen, was die Bildung eines löslichen Doppelsalzes zu beweisen scheint.

*Bernsteinsäure Thorerde.* Aus neutralen Thorerdesalzen fällt bernsteinsäures Ammoniak einen weifsen flockigen Niederschlag. Thorerdehydrat, übergossen mit einer Lösung von Bernsteinsäure, verwandelt sich in ein dichteres, emailweifses, neutrales Salz, wie das essigsäure Salz. Ein Ueberschufs von Bernsteinsäure löst nur eine Spur vom neutralen Salze auf.

*Ameisensäure Thorerde.* Ameisensäure löst Thorerdehydrat auf und das Salz krystallisirt unter freiwilliger Verdunstung der Flüssigkeit und der freien Säure. Das krystallisirte Salz ist schwach löslich in Alkohol. Von siedendem Wasser wird es gelöst, ohne dafs sich die Lösung beim Kochen trübt; aber vom kalten Wasser wird es zersetzt, in dem die Lösung sauer wird und eine gewisse Portion von basischem emailweifsen Salze ungelöst bleibt. Die zu diesem Versuche angewandte Ameisensäure war künstliche, nach der von Döbereiner entdeckten Methode dargestellt.

#### γ. Schwefelsalze.

Das Thorium scheint, wie es auch mit dem Aluminium der Fall ist, auf nassem Wege keine Schwefelsalze zu geben. Als ich schwefelsäure Thorerde mit reinem arsenikschwefligen Schwefelnatrium fällte, roch die Flüs-

sigkeit nach Schwefelwasserstoff, und als ich den gelben Niederschlag auswusch und sodann mit Salzsäure behandelte, wurde Thorerde ausgezogen, ohne alle Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Es scheint hieraus zu folgen, daß die Schwefelsalze nur ein Gemenge von Thorerdehydrat mit dem elektronegativen Schwefelmetalle fallen.

---

## II. *Versuche mit Zungenpfeifen;* *von Wilhelm Weber.*

---

Im elften Hefte dieser Annalen vom vorigen Jahre habe ich aus einander gesetzt, wie transversal schwingende Platten und longitudinal schwingende Luftsäulen ein Mittel zur Zusammensetzung von Tonwerkzeugen darbieten, deren Töne in ihrer Höhe keine Aenderung erleiden, sie mögen stark oder schwach angeschlagen oder angeblasen werden, und die also, man mag sie nach Belieben anschwellen oder abnehmen lassen, stets rein bleiben, und sich weder herauf noch herunter ziehen.

Es gab bis jetzt noch kein musikalisches Instrument, welches diesen Vorzug vollkommen besessen hätte, und es ist leicht, den Grund zu begreifen, warum dieser Vorzug keinem Tonwerkzeuge, worin jeder einzelne Ton durch einen *isolirt* schwingenden Körper hervorgebracht wird, eigen seyn kann; denn immer findet bei allen einzeln und isolirt schwingenden Körpern ein kleiner Unterschied zwischen der *Dauer* kleinerer Schwingungen, wodurch die schwächeren Töne, und zwischen der *Dauer* größerer Schwingungen statt, wodurch die stärkeren Töne entstehen.

Um eine vollkommene Reinheit und Unveränderlichkeit der Töne beim Wachsen und Abnehmen derselben zu erreichen, und das Hinauf- oder Herunterziehen derselben gänzlich zu vermeiden, habe ich nicht einzelne