

Zinnoxid abgeschieden. Man filtrirt, wäscht aus und bestimmt in der salpetersauren Lösung die Alkalien. Den Vorschlag des Verfassers, die Lösung zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand zu glühen und die zurückbleibenden kaustischen Alkalien als solche zu wägen oder sie in kohlensaure Salze zu verwandeln, kann ich nicht als einen zweckmässigen bezeichnen, da bei dem Glühen der Nitrates sowohl durch Spritzen, als durch Verflüchtigung der Aetzkalkalien Verluste nicht zu vermeiden sein werden, Platintiegel sich nicht anwenden lassen, auch die Glührückstände der salpetersauren Alkalien nicht ohne Weiteres als reines Kali und Natron betrachtet werden können, indem die neben den Oxyden entstehenden Hyperoxyde sich erst bei sehr hoher Temperatur vollständig zersetzen. — Nachdem die reinen oder kohlensauren Alkalien gewogen sind, sollen sie in Chlormetalle und schliesslich in Sulfate übergeführt werden, um die Menge der einzelnen Basen durch Berechnung zu finden.

**Ueber Thorium und Thorerdeverbindungen.** Eine neue Untersuchung über Thorium und Thorerdeverbindungen ist von J. J. Chydenius in „Kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter,“ Helsingfors 1861 mitgetheilt, und ein Bericht über diese Arbeit von Rammeisberg in Pogg. Ann. Bd. 119 p. 43 erstattet worden. Soweit die erhaltenen Resultate für die Analyse von Wichtigkeit sind, theile ich dieselben in Folgendem mit.

*Thorium.* Das durch Reduction mittelst Kaliums aus Chlorthorium erhaltene Metall bildet ein dunkelgraues Pulver, dessen spec. Gewicht von Chydenius zu 7,657 — 7,795 gefunden wurde. An der Luft verbrennt es, wie Berzelius schon angibt, mit starkem Glanze zu Thorerde.

*Thoriumoxyd.* Das Thoriumoxydhydrat ist in den meisten Säuren löslich, eine Ausnahme hiervon machen Oxal-, Molybdän- und Flusssäure. Aus ihren Auflösungen wird die Thorerde ausser durch Kali, Natron, Ammoniak, auch durch kohlensauren Baryt vollständig gefällt. Der Niederschlag ist im Ueberschuss der reinen Alkalien unauflöslich, dagegen in kohlensauren Alkalien leicht löslich. Die durch Kali oder Natron erzeugten Niederschläge lassen sich vollständig auswaschen; es wird kein Alkali zurückgehalten. Die Auflösungen der Thorerde in Weinstein- oder Citronensäure werden durch genannte Reagentien nicht gefällt.

Die quantitative Trennung der Thorerde von gewissen ähnlichen Körpern, namentlich Zirkonerde und Ceroxyd war bisher noch nicht

möglich gewesen. Zur Trennung des Ceroxydes von der Thorerde kann man das unterschwefligsaure Natron anwenden, durch welches Ceroxyd nicht gefällt, aber Thorerde in Gemeinschaft mit Schwefel als unterschwefligsaure Thorerde niederschlägt. Zur Trennung von der Zirkonerde lässt sich vielleicht die verschiedene Löslichkeit der Doppelfluorüre benutzen, doch ist diess von Chydenius nicht untersucht worden. Mittelst Oxalsäure lässt sich die Trennung der Thorerde von der Titan-, Niob- und Unterniobsäure bewirken, wodurch nur die Thorerde gefällt wird; die Trennung gelingt auch mit schwefelsaurem Kali, doch werden die Niobsäuren hierdurch theilweise mitgefällt.

Von den Haloïdsalzen des Thoriums sind hauptsächlich die Fluorverbindungen von Wichtigkeit, die keine Aehnlichkeit mit den analogen Verbindungen des Zirkoniums, Siliciums, Titans und Zinns haben. Setzt man Flusssäure zu einer Lösung von Chlorthorium, so erhält man einen gelatinösen Niederschlag von

*Fluorthorium* ( $\text{ThFl} + 2\text{aq.}$ ), welcher sich aber bald in ein schweres, weisses Pulver verwandelt. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser und Flusssäure und zersetzt sich beim Glühen an der Luft unter Bildung von Thorerde. Erhitzt man frischgefälltes Thorerdehydrat mit einer concentrirten Auflösung von saurem Fluorkalium unter Zusatz von etwas Flusssäure, so fällt hierdurch ein schweres, feines Pulver, das

*Kalium-Thoriumfluorür* nieder. Auch bei längerem Kochen ist diese Verbindung in Wasser nicht löslich. Die Zusammensetzung dieses Doppelfluorürs ist  $(\text{KFl} + 2\text{ThFl}) + 4\text{aq.}$  Fügt man zu einer etwas sauren Auflösung von Thorerde in Salzsäure saures Fluorkalium, so erhält man sofort einen flockigen, bald pulverig werdenden Niederschlag, der nach der Analyse  $(\text{KFl} + 4\text{ThFl}) + \text{aq}$  ist. Von den Amphidsalzen des Thoriums ist die

*Schwefelsäure Thorerde* von Interesse. Beim Abdampfen bei 10 bis 15° schießt dieselbe in schönen durchscheinenden zwei- und eingliedrigen Krystallen an. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ergab sich als der Formel:  $2(\text{ThO}, \text{SO}_3) + 9\text{aq}$  entsprechend. Ausser dieser Verbindung existiren nach Chydenius noch wasserärmere Salze, so die Verbindungen  $\text{ThO}, \text{SO}_3 + \text{aq}$ ,  $\text{ThO}, \text{SO}_3 + 2\text{aq}$  und  $2(\text{ThO}, \text{SO}_3) + 3\text{aq}$ . Mit schwefelsaurem Kali verbindet sich die schwefelsaure Thorerde zu einem Doppelsalze, dem schwefelsauren Thorerde-Kali:  $\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{ThO}, \text{SO}_3 + \text{aq}$ , doch gelang es nicht, dieses in deutlichen Krystallen zu erhalten. In Wasser, selbst in sehr vielem ist die schwefelsaure Kali-Thorerde nach Chydenius nur sehr langsam auflöslich, während Berzelius bekanntlich angibt, dass dieselbe in warmem

Wasser leicht löslich sei. Von den übrigen von Chydenius untersuchten Salzen, erwähne ich noch die

*Oxalsäure Thorerde*,  $\text{ThO}_2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{aq}$ . Diese ist in Wasser wie auch die essigsäure Thorerde ganz unlöslich, in Oxalsäure kaum löslich, dagegen löst sie sich schon in verdünnten Mineralsäuren.

**Thallium.** Die vielen Mittheilungen, welche seit der Bearbeitung meines vorigen Berichtes über Thallium erschienen sind, enthalten nur Weniges, was neu und für die analytische Chemie wichtig ist.

**Vorkommen.** In dieser Beziehung ist die Entdeckung des Thalliums in Mineralwassern neu. R. Böttger\*) fand es in dem zerfliesslichen, der Hauptmasse nach aus Chlorkalium und Chlormagnesium, untermengt mit Chlornatrium bestehenden, auch relativ an Chlorcäsium und Chlorrubidium reichen Mutterlaugensalz, welches aus dem Wasser des Nauheimer Sprudels dargestellt wird, indem man die letzte Mutterlauge der Winterkälte aussetzt, — ebenso in dem Badesalze von Orb (in Baiern), sowie im Mutterlaugensalze der Soole von Dürrenberg. — G. J. Mulder\*\*) entdeckte es in einem Mineralwasser von Java.

**Abscheidung und Gewinnung.** Zur Abscheidung des Thalliums aus den Mutterlaugensalzen empfiehlt Böttger (a. a. O.) das folgende Verfahren. Man kocht das Salz einige Mal mit 80 procentigem Weingeist aus, löst das rückständige, wieder völlig getrocknete Salz in der doppelten Menge destillirten Wassers in der Siedhitze, filtrirt und fügt zu dem völlig erkalteten Filtrate eine unzureichende Menge Platinchloridlösung. Der entstehende hellgelbe Niederschlag wird mit ganz wenig Wasser (etwa seinem dreifachen Volumen) 6 bis 8 Mal ausgekocht. Man erhält alsdann einen aus wenig Kalium- und verhältnissmässig viel Thallium-Platinchlorid bestehenden Rückstand, während aus der alkoholischen Abkochung des Mutterlaugensalzes, bei gleicher Behandlung mit dem Kalium-Platinchlorid nur Cäsium- und Rubidiumplatinchlorid, aber kein Thalliumplatinchlorid erhalten wird. Aus einem Pfunde des Nauheimer Mutterlaugensalzes erhielt der Verf. 51 Gran thalliumhaltiges Kaliumplatinchlorid und 2 Drachmen 9 Gran thalliumfreies (nur durch wenig Kalium verunreinigtes) Rubidium- und Cäsiumplatinchlorid. Um aus thalliumhaltigen Kalium-, Rubidium- und Cäsiumplatin Doppelsalzen das Thallium als Sulfid abzuscheiden, behandelt man

---

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 128. 240.

\*\*) Chem. News 1863. No. 187. S. 8.