

BEITRÄGE ZUR CHEMIE

DES

THORIUMS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTL.-MATHEMAT. FAKULTÄT

DER

RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT ZU HEIDELBERG.

VORGELEGT VON

JOHANNES SCHILLING

AUS KÖLN A. RH., DEN 3. DEZEMBER 1901.



Inhalts-Verzeichnis.

I. Teil.

	Seite.
Einleitung	11
Entdeckung des Thoriums	12
Vorkommen des Thoriums	14
Tabelle über die Thorium enthaltenden Mineralien	17
Monazit	26
Abscheidung des Thoriums aus den Mineralien	30
Chemisches Verhalten des Thoriums	39
Verbindungen des Thoriums	46
Specieller Teil	57
Einleitung. Verbindungen des Thoriums mit Chlor und Brom	57
Thoriumchlorwasserstoffsäure, Allgemeines	65
Thoriumbromide, Allgemeines	66
Experimenteller Teil	69
Einwirkung alkoholischer Chlorwasserstoffsäure auf Thoriumoxydhydrat	69
Darstellung des Thoriumtetrachlorids nach Krüss	69
Thoriumoxydichlorid	73
Thoriumtetrachlorid	76
Thoriumoxytrichlorid	79
Darstellung des Thoriumchlorids nach Clève	81
Thoriumchlorwasserstoffsäures Pyridin	84
Thoriumbromide, Specielles	87
Einwirkung alkoholischer Bromwasserstoffsäure auf Thoriumhydrat	89
Dithoriumtrioxyptenabromid	89
Thoriumtetrabromid	90
Thoriumoxydibromid	93
Thoriumbromwasserstoffsäures Pyridin	95

II. Teil.

	Seite.
Einleitung. Entdeckung, Vorkommen und Untersuchungen	
a) des Thorits	101
b) des Orangits	103
Mineralogische Beschaffenheit	113
Spaltbarkeit	116
Spec. Gewicht	117
Tabelle über die früheren Analysen	120
Spezieller Teil	124
Experimenteller Teil	125
Analysengang	126
Resultate der Analysen des Thorits	131
Resultate der Analysen des Orangit	132
Quantitative Trennung mit Hydroxylamin	132
Fällung des Thoriums bei Gegenwart von Hydroxylamin	134
Trennung von Thorium und Uran	136
Trennung von Eisen und Uran	137
Fällung des Thoriums mit Natriumacetat	141
Fällung des Thoriums mit Weinsäure	142
Fällung des Thoriums mit weinsaurem Ammon	144
Fällung des Thoriums mit bernsteinsaurem Ammon	144
Fällung des Thoriums mit bernsteinsaurem Natrium	145
Fällung des Thoriums mit bernsteinsaurem Kalium	146

Ueberblick

über die vorliegende Arbeit.

Die vorliegende Arbeit zerfällt in zwei Teile.

Im I. Teil ist zunächst eine historisch-litterarische Monographie über das Thorium, sein Vorkommen, chemisches Verhalten und seine Verbindung gegeben.

Sodann ist die Darstellung und Untersuchung einiger neuer Doppelsalze des Thoriums mit Chlor und Brom beschrieben, und zwar

von den Chloriden:

- I. Das wasserhaltige Thoriumtetrachlorid der Formel $\text{ThCl}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.
- II. Das Thoriumoxydichlorid der Formel $\text{Th} \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} 8\text{H}_2\text{O}$.
- III. Das Thoriumoxytrichlorid der Formel $\text{Th} \begin{matrix} (\text{OH}) \\ \text{Cl}_3 \end{matrix} 11\text{H}_2\text{O}$.
- IV. Das Thoriumchlorwasserstoffsäure-Pyridin $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{H}_2\text{ThCl}_6$.

Durch dieses Salz wurde die Existenz der bisher noch unbekanntenen Thoriumchlorwasserstoffsäure nachgewiesen.

Von den Bromiden:

- V. Das Thoriumoxydibromid der Formel $\text{Th} \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ \text{Br}_2 \end{matrix} 11\text{H}_2\text{O}$.

- VI. Das Dithoriumtrioxypentabromid der Formel
 $\text{Th}_2(\text{OH})_3\text{Br}_5 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$.
- VII. Das Thoriumbromwasserstoffsäure-Pyridin
 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{H}_2\text{ThBr}_6$.
- Durch dieses Salz wurde die noch unbekannte Thoriumbromwasserstoffsäure identifiziert.
- Der II. Teil enthält:
- I. Eine Uebersicht über die Litteratur, das Vorkommen, die mineralogische Beschaffenheit und die bisher ausgeführten Analysen der Thoritminerale (Thorit und Orangit).
 - II. Die Analyse eines Thoritkrystals. (Zwei Analysen).
 - III. Die Analyse eines Orangitkrystals. (Drei Analysen).
 - IV. Quantitative Trennung mit Hydroxylamin von Thorium und Uran.
 - V. Quantitative Trennung mit Hydroxylamin von Eisen und Uran.
 - VI. Einige neue quantitative Fällungen des Thoriums durch organische Säuren und deren Salze.

Vorliegende Arbeit wurde im September 1899 begonnen und im Herbste 1901 vollendet.

Die experimentellen Untersuchungen im I. Teil über die Halogendoppelsalze des Thoriums wurden im Chemischen Laboratorium des Herrn Dr. A. Rosenheim, Berlin N., ausgeführt.

Die experimentellen Untersuchungen im II. Teil über die Thoritminerale, sowie die quantitativen Trennungen und Reaktionen des Thoriums wurden im Heidelberger Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

Der I. Teil der Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Dr. A. Rosenheim, Privatdozent an der Universität Berlin, durchgeführt.

Der II. Teil wurde auf Anregung des Herrn Professor Dr. Paul Jannasch in Heidelberg ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle den genannten Herren meinen herzlichsten Dank für die mir im Verlaufe dieser Arbeiten zu teil gewordene Unterstützung auszusprechen.

Einleitung.

1. Allgemeiner Teil.

Historisches.

Im Jahre 1885 wurde durch die höchst geniale und wirtschaftlich hervorragende Erfindung des Gasglühlichts durch Auer von Welsbach¹⁾ in Wien die Aufmerksamkeit der Chemiker auf eine Reihe von Körpern gerichtet, die bisher nur sehr wenig Beachtung gefunden hatten. Es waren dies die sogenannten seltenen Erden. Man versteht hierunter eine Anzahl schwer reduzierbarer Oxyde, deren chemische und physikalische Eigenschaften sich ausserordentlich wenig unterscheiden.

Das wichtigste dieser Oxyde ist die sogenannte Thorerde. Auer von Welsbach hatte gefunden, dass diese schon bei der Temperatur der Bunsenflamme weissglühend wird und Lichtstrahlen jeder Brechbarkeit aussendet. Die geschickte Benutzung dieser Eigenschaft brachte sehr bald, wie allgemein bekannt, einen grossen Umschwung in der ganzen Beleuchtungstechnik hervor und dies hatte zur Folge, dass sich das allgemeine Interesse der Chemiker aller Länder diesen bis dahin ziemlich stiefmütterlich behandelten Stoffen mehr zuwendete.

¹⁾ D. R.-P. No. 39 162, 41 945, 44 016, 1885.

Da die Litteratur über die Chemie dieser Körper ausserordentlich zerstreut und nirgendwo irgendwie im Zusammenhang aufgeführt ist, so habe ich es unternommen, vom typischsten und bedeutendsten dieser Grundstoffe, dem Thorium, ein möglichst umfassendes Bild seines chemischen Verhaltens und seines Auftretens in der Natur in einer kurzgefassten historisch-litterarischen Monographie zu geben.¹⁾

Ich habe dabei vor allem Wert auf eine möglichst genaue Angabe aller einschlägigen Litteratur gelegt und mich jeder weiteren Ausführung enthalten.

Im speciellen Teil dieser Arbeit folgen dann einige neue Thoriumverbindungen, welche von mir dargestellt und untersucht worden sind.

Entdeckung des Thoriums.

In den Jahren 1814 und 1815 stellte Berzelius²⁾ Versuche mit einigen bei Finbo in der Nähe von Fahlun (Schweden) vorkommenden Verbindungen von Flussspathsäure mit Ceroxyd und Yttererde an. Er glaubte dabei eine neue Erde gefunden zu haben, die er für das Oxyd eines bisher unbekanntes Elementes hielt, das er „Thorium“ nannte, nach dem altgermanischen Gotte Thor.

Berzelius besass jedoch nur eine sehr geringe Menge (kaum 0,5 g) dieser Substanz, so dass ihm eine ausführliche Untersuchung unmöglich war. Er verglich sie mit der Zirkonerde, welcher sie am meisten

¹⁾ Nachdem ich diese Arbeit vollendet hatte, ist im September 1901 eine Arbeit „Die Chemie des Thoriums von Dr. J. Koppel“ erschienen, in welcher die Litteratur über das chemische Verhalten des Thoriums zusammengestellt ist, in der aber das mineralogische Vorkommen desselben nicht berücksichtigt wurde.

²⁾ Afhandl. i. Fysik, kemi och Mineralogie, V. St. S. 76.

zu gleichen schien, und argwöhnte darum immer, dass diese Erde eine Verbindung von Zirkonerde mit irgend einer feuerfesten Säure sei.¹⁾

Bei Untersuchungen, die Berzelius ²⁾ im Jahre 1824 mit Flussspathsaurer Zirkonerde anstellte, wiederholte er die Versuche mit der vermeintlichen Thorerde nochmals. Er fand dabei, dass es zwar nicht Zirkonerde sei, aber auch keine neue Erde, sondern basisch phosphorsaure Yttererde.

Es gelang ihm, dies mittelst der damals neu aufgekommenen Lötrohrprobe zur Entdeckung der Phosphorsäure nachzuweisen.

Im Jahre 1829 erhielt Berzelius ³⁾ von dem berühmten Mineralogen Professor Jens Esmark zu Christiania ein neues Mineral zur Untersuchung zugesandt, das von dem Probste Esmark, einem Sohn des Mineralogen, auf Lovon, einer in der Nähe der Stadt Brevig in Norwegen im Meere gelegenen Insel, im Syenite entdeckt worden war.

Dieses Mineral bestand zu mehr denn 50 % aus einer Erde, welche so viele Eigenschaften der vormaligen Thorerde besass, dass Berzelius anfangs glaubte, es mit dieser zu thun zu haben und er darum den Namen „Thorerde“ beibehielt. Er fand jedoch späterhin, dass dies nicht der Fall sei, sondern es sich jetzt thatsächlich um eine neue Erde handele.

Da nun der Name „Thorerde“ einmal in die Wissenschaft aufgenommen war und die ältere Beschreibung meistens auf die neue Erde passte, so beließ Berzelius derselben diesen Namen und nannte dement-

¹⁾ Jahresbericht der K. Akadem. 1882 p. 10.

²⁾ Abh. der K. A. d. Wissenschaft 1824 St. II. Pogg. Ann. 4, 1 u. 143, 1825.

³⁾ K. Vetensk. Academ. Handlingar, 1829, St. I. Pogg. Ann. 15. 633. 1829 u. 16. 385.

sprechend das Element „Thorium“ und das Mineral „Thorit“.

Berzelius¹⁾ hat dann die Thorerde, ihr chemisches Verhalten und die Salze des Thoriums eingehend untersucht. Das Thorium galt als ausserordentlich selten, da es anscheinend nur im Thorit vorkam. Es wurde aber dann 1833 von Wöhler²⁾ zu 5 % in dem von Humboldt mitgebrachten Pyrochlor von Miask in Sibirien entdeckt. Der Gehalt desselben an Thorerde wurde zwar 1845 von Hermann³⁾ geleugnet und die Beobachtung für Irrtum erklärt.

Wöhler⁴⁾ fand aber bei nochmaligen genauen Untersuchungen seine Angabe für richtig, was dann auch vom Entdecker des Thoriums, Berzelius, bestätigt wurde.

Sodann fand 1850 Bergemann⁵⁾ in Bonn Thorium in dem von Dr. A. Krantz⁶⁾ entdeckten Orangit, ein Mineral, das diesem für Finkelit (Eukolit) geliefert wurde, in Wirklichkeit eine Abart des Thorits ist. (Das Verhalten von Thorit und Orangit zu einander wird im zweiten Teile dieser Arbeit „Untersuchungen über die Thoritminerale“ noch näher besprochen werden.)

Bergemann⁷⁾ glaubte zuerst im Orangit ein neues Element, das nach dem Gotte Donar, dem nordischen Thor, benannte „Donarium“ entdeckt zu haben. Es

1) Eb. dt.

2) Pogg. Ann. 27. (103) 80.

3) Pogg. Ann. 70. 336.

4) Nachr. v. d. Gött. A. Univers. etc. 1846, No. 18.

5) Pogg. Ann. 82. 561.

6) Pogg. Ann. 82. 586.

7) Pogg. Ann. 82. 561.

wurde aber 1852 von Damour¹⁾ in Paris, Berlin²⁾ in Lund und Bergemann³⁾ in Bonn selbst als Thorium erkannt. Dann fanden Mosander und Chydenius⁴⁾ Thorium im Euxenit von Arendal, Hermann⁵⁾ im Aeschynit und im Samarskit. Auch im Gadolonit, Orthit und Wasit, — Mineralien, welche der Cerguppe angehören — findet sich nach Bahr⁶⁾, Auer von Welsbach⁷⁾ und Bettendorf⁸⁾ Thorium. Auch hierin glaubte Bahr⁶⁾ 1862 zuerst ein neues Metall gefunden zu haben, das er zu Ehren Gustav Wasas „Wasium“ nannte; er überzeugte sich aber bald, dass es identisch mit Thorium ist.

Neuerdings haben Hidden und Mackintosh⁹⁾ einige neue, sehr thoriumreiche Mineralien aufgefunden.

I. Den Auerlit, welcher am Green River in Henderson County, N.-Carolina, vorkommt und ein Thorerdesilikatphosphat von citrongelber bis braunroter Farbe, tetragonal krystallisiert, vorstellt, mit 70 % Thorerde.

II. Den Yttrialit vom Coloradoflusse, Leano County, Texas, ein Yttriumthoriumsilikat von olivengrüner Farbe.

III. Den Nivenit, ein gewässertes Thorium-Yttrium-Bleiuranat von samtschwarzer Farbe.

¹⁾ Compt. rend. F. 34, p. 685. 1852.

²⁾ Pogg. Ann. 85. 557 u. 87. 609.

³⁾ Pogg. Ann. 85. 558.

⁴⁾ Kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter. Helsingfors 1861. Pogg. Ann. 119. 43.

⁵⁾ Pogg. Ann. 40. 21. 28. 93.

⁶⁾ Ofversigt af k. Vetensk. Acad. Förhandl. 1862. p. 415. Ann. Chem. Pharm. 132, 227.

⁷⁾ Monatsh. f. Chem. IV. 7 u. V. 1. 1884.

⁸⁾ Liebigs Annal. p. 159, 1890. Chem. Phar. 256.

⁹⁾ Am. Journ. of Science. 3, 36, 461—463, 38, 474.

Von Bedeutung für unsere jetzige Industrie war vor allem das Vorkommen von Thorium im Monazit, welches von Kersten¹⁾ entdeckt wurde.

Nach und nach hat sich die Anzahl der Mineralien, in denen das einst für so selten gehaltene Thorium gefunden wurde, nach meiner Schätzung bis auf nahezu 50 gesteigert.

In nachstehender Tabelle habe ich sämtliche thoriumhaltigen Mineralien, welche mir bei einem eingehenden Studium der Litteratur bekannt geworden sind, zusammengestellt.

In derselben sind kurz die Zusammensetzung der Mineralien, ihr Prozentgehalt Thoriumoxyd, ihr Vorkommen und die Forscher, welche in denselben das Thorium nachgewiesen haben, unter Angabe der Litteratur aufgeführt. Bei der Ausarbeitung dieser Tabelle bediente ich mich vornehmlich der mineralogischen Werke von Brögger²⁾, Dana³⁾, Hintze⁴⁾ und Rammelsberg⁵⁾, sowie der Zeitschrift für Krystallographie von Groth und sind die betreffenden Litteratur-Angaben mit den entsprechenden Anfangsbuchstaben Br., D., H., R. bezeichnet; im andern Falle sind die Angaben direkt der Original-Litteratur entnommen.

¹⁾ Pogg. Ann. 47, 385.

²⁾ W. C. Brögger. Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der südnorwegischen Augit-Nephelinsyenite, mit analytischen Beiträgen von P. T. Cleve. Zeitschr. f. Kryst. Bd. 16, = Br.

³⁾ J. D. Dana. A. System of Mineralogy. Seventh Edition. New-York. 1835. = D.

⁴⁾ C. Hintze. Handbuch der Mineralogie. II, Bd. Silicate und Titanate. 1897. = H.

⁵⁾ C. F. Rammelsberg. Handbuch der Mineralchem. Ergänzungshefte. 1875—1895. = R.

Nr.	Mineral	Zusammensetzung	% ThO_2	Vorkommen	Untersucht von
1	Aeschnyt	Sn. Ti. Th. Nb. Ce. La. Di. Y. Ca. Fe. H_2O .	22,90	Miask. Ural	Hermann ¹⁾
	"	—	15,75	" "	Mariagnac ²⁾
	"	—	17,55	" "	Rammelsberg ³⁾
	"	—	10,00	Norwegen	Schmelk ⁴⁾
2	Ancylit	CO_2 . Th. Ce. La. Di. Fe. Mn. Sr. Ca.	0,20	—	R. Mauzelius ⁵⁾
3	Annerödit	Si. Nb. Ur. Zr. Th. Sn. Ce. Y. Al. Fe. Mn. Ca. Mg. K. Na. Pb. H_2O .	2,37	Anneröd bei Moos, Nor- wegen	Blomstrand ⁶⁾
4	Auerlit	Th. Si. P. CO_2 . H_2O .	70,13 72,16	Henderson am Green River	Hidden u. Mackintosh. ⁷⁾
5	Bröggerit	Ur. Pb. Fe. Ca. Th. Si. Y. Er. Ce. H_2O .	5,64	Anneröd	Blomstrand ⁸⁾
	"	—	4,66 5,27	"	Hofmann u. Heidepriem ⁹⁾
6	Calciorthorit	Si. Th. Ce. Y. Al. Mn. Ca. Mg. Na. H_2O .	59,35	Laven u. Aro	Brögger u. Clève ¹⁰⁾
7	Cappelenit	Si. B. Y. La. Ce. Th. Ba. Ca. Na. K.	0,80	Klein Aro	1879. Dieselb. ¹¹⁾

¹⁾ Bull. Soc. Nat. Moscou. 39. 55. 1866. u. 38. 472. — Journ. f. pr. Chem. 49. 288. D.

²⁾ Bib. Univ. Genève. Aug. 25. 1867. p. 286, D. — Arch. Sc. ph. nat. 1867 R.

³⁾ Monatsb. Ber. Akad. 1877. 656. — Zeitschr. d. geolog. Ges. 29, 815. R.

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 95. 542.

⁵⁾ Bull. Soc. franc. Mineral 23. 25—31. 33—34, Chem. Centralbl. 1900. I. 1304.

⁶⁾ Geol. Fören. Förhandlingar 5. 354. 1881 R.

⁷⁾ Americ. Journ. of Science 3, 36, 461—463 u. 1891. X. 41, 438.

⁸⁾ Geol. Fören. Förhandlingar 7, 59, 1884. — Journ. f. pr. Chem. (2) 29, 191 R.

⁹⁾ Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 34, 914.

¹⁰⁾ Geol. Fören. i. Stockholm Förhandl. 5, 259, 1887. Brögg. Zeitsch. f. Kr. 16, 127.

¹¹⁾ Geol. Fören. i. Stockholm Förhandl. 7, 599. 1885. Brögg. Zeitsch. f. Kr. 16, 463.