

## 532. K. A. Hofmann und F. Zerban: Ueber radioactives Thor.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der  
Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. August 1903.)

Wir haben schon früher<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass die frisch abge-  
schiedenen Thorpräparate verschieden stark radioactiv sind, je nach  
dem Urangelhalte der Mineralien. Die neueren Versuche haben dieses  
Resultat bestätigt und zur Aufstellung der folgenden Tabelle geführt:

Mineral	Gehalt an $U_3O_8$	Gehalt an $ThO_2$	Activität der Thorerde gleich nach der Fällung
Brögerit . .	ca. 78 pCt. <sup>2)</sup>	ca. 15 pCt. <sup>2)</sup>	sehr stark activ
Cleveit . .	70 pCt. im Mittel <sup>3)</sup>	7 pCt. im Mittel <sup>3)</sup>	sehr stark activ
Euxenit . .	5—12 pCt. <sup>4)</sup>	sehr wenig	stark activ
Samarskit . .	4—17 pCt. <sup>5)</sup>	ca. 4 pCt. <sup>5)</sup>	stark activ
Fergusonit . .	1.5—7 pCt. <sup>6)</sup>	1—3 pCt. <sup>6)</sup>	schwach activ
Xenotim . .	0.5—3 $\frac{1}{2}$ pCt. <sup>7)</sup>	0.5—3.5 pCt. <sup>7)</sup>	schwach activ
Thorit . . .	ca. 10 pCt. <sup>8)</sup>	ca. 50 pCt. <sup>8)</sup>	schwach activ
Orangit . . .	ca. 1 pCt. <sup>9)</sup>	ca. 72 pCt. <sup>9)</sup>	ganz schwach activ
Aeschnyt . .	0.31 pCt. <sup>9)</sup>	ca. 16 pCt. <sup>9)</sup>	ganz schwach activ
Monazitsand .	ca. 0.1 pCt. <sup>10)</sup>	1—2.5 pCt. <sup>11)</sup>	ganz schwach activ

Hierzu sei bemerkt, dass die mit »ganz schwach« qualificirten  
Thorpräparate erst nach 20-stündiger Expositionsdauer durch schwarzes  
Papier auf der photographischen Platte einen deutlichen Effect lieferten,  
während die »schwach activen« an photographischer und ionisirender  
Wirkung dem Uranoxyduloxyd ungefähr gleichkamen. Dieses über-  
trafen die »sehr stark activen« Thorerden um das 9—10-fache, und  
diese Wirksamkeit liess sich durch verschiedene Methoden noch er-  
heblich steigern. Aber nach 1 $\frac{1}{2}$ —2 Jahren zeigten alle diese Präpa-  
rate ziemlich gleichmässig nur sehr geringe durchdringende  $\beta$ -Activität,  
während die ionisirende  $\alpha$ -Strahlung nahezu bis zum Werthe der Uran-  
präparate herabsank und sich dann kaum mehr verminderte. Diese  
restliche Wirksamkeit kann auch durch 100-stündiges Glühen (als  
Gasglühstrumpf z. B.) und selbst durch die enorme Hitze bei der  
Reduction mit Magnesium im Wasserstoffstrome nicht fortgenommen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 531 [1902].

<sup>2)</sup> K. A. Hofmann und W. Heidepriem, diese Berichte 34, 914 [1901].

<sup>3)</sup> Rammelsberg, Handb. d. Mineralchemie, 2. Suppl. z. 2. Aufl., S. 67.

<sup>4)</sup> Herzfeld und Korn, Chemie d. selt. Erden, S. 10.

<sup>5)</sup> Rammelsberg, l. c., S. 167.      <sup>6)</sup> Ebenda S. 166.

<sup>7)</sup> Ebenda S. 138.

<sup>8)</sup> Herzfeld und Korn, l. c., S. 28.

<sup>9)</sup> Siehe S. 39.

<sup>10)</sup> Siehe S. 40.

<sup>11)</sup> Herzfeld und Korn, l. c., S. 37.

werden, wie unsere neuesten Versuche zeigten. Auch durch Mischen des Chlorides mit der 50-fachen Menge Chlorbaryum in Lösung und Fällen des Baryts durch Schwefelsäure (nach 8-tägigem Stehen) konnte der Thorerde aus Euxenit die Activität nicht völlig entzogen werden.

Man könnte vermuthen, dass diese Restwirkung von einer Spur Actinium (cf. w. u.) herrührt; doch verhalten sich die mit Uran künstlich activirten Thorpräparate den aus Uranmineralien gewonnenen auch hinsichtlich des Abklingens der Activität so ähnlich<sup>1)</sup>, dass man wenigstens schliessen muss, die anfängliche Stärke der Thoriumactivität beruht auf einer Induction durch das in den meisten Thormineralien vorhandene Uran.

Die Frage, ob reines Thorium und seine Verbindungen an sich primäre Radioactivität besitzen, lässt sich verneinend beantworten, da aus völlig uranfreiem<sup>2)</sup> Orthit von Fredenstrandsrand, Yttrotitanit und Gadolinit (Sotersdalen in Norwegen) inactive Thorerde erhalten wurde. Um diese bestimmt als solche zu charakterisiren, wurden 4 kg Gadolinit von Sotersdalen in der üblichen Weise verarbeitet und die Oxalatfällung mit Ammoniumoxalat<sup>3)</sup> extrahirt. Das aus dem Filtrate durch Ansäuern abgeschiedene Thoroxalat wurde verglüht und die Erde zur völligen Reinigung wiederholt mit Wasserstoffsperoxyd und mit Natriumthiosulfat gefällt.

Von dem bei 360° gewichtsconstanten Sulfat lieferten 0.0776 g nach heftigem Glühen 0.0482 g Oxyd, was einem Aequivalentgewicht = 57.21 (H = 1) oder 57.63 (O = 16) entspricht, während für reines Thor 57.7 (H = 1) oder 58.1 (O = 16) angenommen wird.

Das spec. Gewicht des Oxydes fanden wir zu 9.112 bei 20°; nach den Angaben von Chydenius und Damour schwankt das spec. Gewicht der reinen Thorerde von 9.21 bis 9.366.

Die von uns gefundenen Werthe stimmen also mit den von anderen Forschern festgestellten hinlänglich überein, um das von uns aus Gadolinit (Sotersdalen) allerdings nur in geringen Mengen isolirte Oxyd mit Thorerde zu identificiren.

Diese erwies sich nun nach 24-stündiger Exposition durch dünnes, schwarzes Papier auf der photographischen Platte gänzlich wirkungslos und beschleunigte auch bei verschiedener Anordnung die Entladung eines sehr empfindlichen Elster-Geitel-Elektroskops nicht in wahrnehmbarer Weise. Wenn hier überhaupt noch eine Spur von Activität vorhanden sein sollte, so wäre deren Betrag zu  $\frac{1}{7}$  von der Stärke

<sup>1)</sup> Hofmann und Zerban, diese Berichte 35, 533 [1902].

<sup>2)</sup> Der Urannachweis geschieht bei phosphorsäurehaltigen Mineralien am besten nach dem Verfahren von Laube: Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 475.

<sup>3)</sup> cf. Jannasch, Leitfaden der Gewichtsanalyse.

eines aus Monazitsand hergestellten, ca. 100 Stunden lang geglähten Auer-Strumpfes zu bewerthen, wie genaue Versuche lehrten.

Interessanter Weise zeigte der Gadolinit, aus dem diese inactive Thorerde stammte, die Eigenschaft, beim Erhitzen plötzlich durch die ganze Masse zu erglimmen, und zwar bei grösseren Quantitäten so heftig, dass ein Theil des Pulvers verstäubte. Dabei wurden keine Gase, sondern nur Wasserdampf entwickelt:

2.286 g Gadolinit lieferten 0.0090 g Wasser (im Chlorcalciumrohr gewogen) bei einer Gewichtsabnahme von 0.0088 g. Auf 100 Th. Mineral berechnet sich also ein Wasserverlust von 0.394 pCt. Von diesen entweichen 0.309 pCt. Wasser unterhalb und 0.085 pCt. Wasser bei der Erglimmungstemperatur, die zu ungefähr 430° gefunden wurde. Da die Hauptmenge des Wassers sich schon vorher verflüchtigt, so beruht das unter Wärmeentwicklung auftretende Leuchten nicht auf einer Anhydrisirung des Minerals, sondern auf einer exothermischen Umlagerung.

Dass diese Pyroluminescenz des Gadolinites von Sotersdalen nicht mit der Radioactivität zusammenhängt, folgt daraus, dass weder das Mineral selbst, noch seine Bestandtheile, insbesondere die Thorerde, irgend welche Wirkungen auf die photographische Platte oder auf das Elektroskop äusserten.

Während nun die Thorerde aus den bisher erwähnten Mineralien nur vorübergehend durch Induction mit Uran eine bisweilen erhebliche Activität annimmt, sind die winzigen Quantitäten eines thorähnlichen Stoffes aus Pechblende, Debierne's<sup>1)</sup> Actinium, jahrelang sehr kräftig wirksam. Wir gingen zur Darstellung von den aus der Technik zu beziehenden Sodafällungen der Urannitratmutterlaugen aus und erhitzen den zur Schwefelammoniumgruppe gehörigen Theil als Chlorid mit überschüssigem Natriumthiosulfat. Der Niederschlag wurde mit heisser, verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, der Rückstand verglüht und mit Kaliumcarbonat geschmolzen. Der hiervon in Wasser und in Salzsäure unlösliche Theil wurde mit Schwefelsäure abgeraucht, in Eiswasser gelöst, das fast neutrale Filtrat mit Oxalsäure gefällt. Die aus dem Oxalat gewonnene Erde war gelblich weiss und zeigte annähernd die Reactionen der Thorerde, d. h. sie war durch Thiosulfat in der Hitze, durch Wasserstoffsperoxyd und auch durch Oxalsäure aus schwach saurer Lösung fällbar. Auch löste sie sich beim Behandeln des Oxalates mit warmer Ammoniumoxalatlösung gleich dem Thor auf, konnte aber zum Unterschied von diesem aus dem Filtrate weder durch Ammoniak, noch durch Säure gefällt werden, sondern hinterblieb erst nach dem Eindampfen und Glühen des gelösten Theiles. Auffallend war noch die im Vergleich mit Thor geringe Löslichkeit des trocknen

<sup>1)</sup> Compt. rend. 129, 593 und 130, 903 [1900].

Sulfates in Eiswasser und die schnell erfolgende Auflösung des ge-  
glühten Oxydes in concentrirter Schwefelsäure.

Von dem Emanationskörper Giesel's<sup>1)</sup> unterscheidet sich dieses  
»Actinium« (im Sinne Debierne's) durch die Fällbarkeit mit Thio-  
sulfat und die Löslichkeit in oxalsaurem Ammonium.

Die ionisirende Strahlung der reinsten Präparate übertrifft die  
des Uranoxyduloxydes um das 1500-fache, während die durch 4 cm  
Luft und  $\frac{1}{2}$  mm dickes Aluminiumblech dringende Wirkung der des  
Urans nur um das 10-fache überlegen ist. Die an Sidot'scher Blende  
erregte Phosphorescenz war deutlich zu erkennen, die Emanation aber  
nur gering und nur etwa 2 Minuten lang nach der Entfernung des  
Präparates am Elektroskop nachweisbar.

Da die spectralanalytische Untersuchung des Actiniums bisher  
keine sicheren Anzeigen für das Vorhandensein eines vom Thorium  
verschiedenen Elementes ergeben hat, so wurde an einem durch die  
Fällung mit Ammoniak, Oxalsäure und schliesslich mit Wasserstoff-  
superoxyd gereinigten Präparat eine Aequivalentgewichtsbestimmung  
ausgeführt: 0.0306 g Sulfat bei  $360^{\circ}$  gewichtsconstant lieferten 0.0196 g  
Oxyd. Dies entspricht einem Aequivalentgewichte von 62.87 ( $H = 1$ )  
oder 63.32 ( $O = 16$ ), während für reines Thorium 57.7 ( $H = 1$ ) und  
58.1 ( $O = 16$ ) folgen müsste.

Trotz dieser Differenz und trotz der vorhin erwähnten quantita-  
tiven Eigenthümlichkeiten bleibt es noch fraglich, ob die elementare  
Natur des Actiniums von der des Thors wirklich verschieden ist, denn  
es liesse sich denken, dass durch sehr starke Induction von Radio-  
activität die chemischen Eigenschaften eines Elementaratoms modi-  
ficirt werden. In welchem Grade dies möglich ist, soll demnächst  
ausführlich untersucht werden.

Dass die Wirksamkeit der Actinium-Präparate innerhalb Jahres-  
frist nicht abgenommen hat, wäre an sich noch kein Beweis dafür,  
dass die Thorerde aus Pechblende ein primär actives Element (Actinium)  
enthält, denn auch die von Hofmann und Wölfl<sup>2)</sup> mit Radioblei-  
chloridlösung activirten Palladium- und Silber-Stückchen haben bis  
jetzt (6 Monate lang) ihre ionisirende Kraft beibehalten. Aber die  
Thatsache, dass die Thorerde aus Bröggerit, Cleveit, Euxenit und  
Samarskit ebenso wie die mit Uran activirte innerhalb einiger Monate  
sehr bedeutend an Activität verliert, während die geringen Mengen  
eines thorähnlichen Stoffes aus Pechblende auch nach Jahresfrist nicht  
an Stärke abnehmen, spricht zu Gunsten der Annahme eines primär  
activen Actiniums.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 344 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 1040 [1903].