

89. F. Zerban: Zur Frage nach der Radioaktivität des Thoriums¹⁾.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. des College of the City of New York.)
(Eingeg. am 16. Jan. 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Grossmann.)

Vor einiger Zeit hat der inzwischen leider verstorbene Geheimrath Clemens Winkler in einem Artikel über »Radioaktivität und Materie«²⁾ den von K. A. Hofmann und dem Verfasser³⁾ erbrachten Nachweis von Uran in Monazitsand angefochten. Er schrieb in der citirten Abhandlung: »F. Zerban glaubt . . . in dem vorher für uranfrei gehaltenen Monazitsande einen kleinen Urangehalt nachgewiesen zu haben. Nur ist die von ihm angewendete, von Laube herrührende Methode nicht einwandfrei: sie ist ja auch ursprünglich nicht für analytische Zwecke, sondern für die Anarbeitung von Uranrückständen bestimmt gewesen.«

Nun ging bereits aus meiner Veröffentlichung hervor, dass naturgemäss die Laube'sche Methode von mir nicht zum Nachweis des Urans benutzt wurde, sondern vielmehr zur Trennung des Urans einerseits von Eisen und Phosphorsäure andererseits. Der Nachweis des Urans geschah selbstverständlich durch die für dieses charakteristischen Reactionen mit Ammoniak und mit Ferrocyankalium, die eine Verwechslung mit anderen Körpern ausgeschlossen erscheinen lassen. Da es nun thatsächlich gelungen war, durch diese Reactionen Uran im Filtrat vom Phosphatniederschlag zu entdecken, so konnten Einwände gegen die Laube'sche Trennungsmethode diesen Nachweis nicht entkräften.

Ich bat daher Hrn. Geheimrath Winkler brieflich um eine eingehendere Charakterisirung seiner Einwände. Er antwortete mir darauf bereitwilligst: »Ich bezweifle keineswegs die Richtigkeit des von Ihnen erbrachten Nachweises von Uran in Monazit, möchte aber meinen, dass es auch Monazite ohne Urangehalt geben müsse . . .«

Zu gleicher Zeit ersuchte Hr. Geheimrath Winkler Hrn. Professor Brunck in Freiberg, die in der Drossbach'schen Fabrik bei der Verarbeitung von Monazitsand erhaltenen Phosphatlaugen auf Uran zu prüfen. Hr. Professor Brunck unterzog sich in dankenswerthester Weise dieser Aufgabe. Zur Trennung der Phosphorsäure benutzte er das alte Rose'sche Verfahren, Schmelzen mit Cyankalium und etwas Soda, wobei etwa vorhandenes Uran in Oxydul übergeführt wird. Thatsächlich fand nun Hr. Professor Brunck, wie er mir brieflich

¹⁾ Mit Genehmigung der Carnegie-Institution veröffentlicht.

²⁾ Diese Berichte 37, 1655 [1904].

³⁾ Diese Berichte 36, 3093, 3911 [1903].

mittheilte, Uran in dieser Phosphatlauge, und zwar nach seiner Schätzung etwa 0.1 pCt. des ursprünglichen Materials. Das stimmt mit den von mir gefundenen Zahlen überein, die von 0.02—0.1 pCt. schwankten.

Demnach wurde bis jetzt in allen Monazitsanden, die speciell auf Uran untersucht wurden, dieses wirklich nachgewiesen. Es drängt sich nun die weitere Frage auf, ob dieser Urangehalt lediglich den dem Monazit beigemengten Mineralien anhafte, oder ob Monazit selbst auch uranhaltig vorkommen könne. Die Untersuchung eines schön krystallisirten, norwegischen Monazits ergab einen Beweis für die letztere Möglichkeit. Nach Abscheidung der Phosphorsäure nach Rose konnte ich etwa 0.02 pCt. Uranoxyduloxyd nachweisen. Das Thor aus dem Mineral erwies sich als radioactiv. Dies ist ein neuer Beleg für die von K. A. Hofmann und dem Verfasser gefundene Thatsache, dass diejenigen Mineralien, welche radioactives Thor liefern, zugleich Uran enthalten.

Andererseits resultirte nach unseren früheren Untersuchungen aus uranfreien Mineralien inactives Thor¹⁾. Der von uns gezogene Schluss, dass das Thorium an sich keine Radioactivität besitzt, wurde von Chas. Baskerville²⁾ auf Grund ganz anderer Beobachtungen bestätigt.

Sollte sich also radioactives Thor auch in uranfreien Monazitsanden finden, so ist in diesem Falle die Möglichkeit einer Induction durch Radium gegeben. Haitinger und Peters³⁾ haben bekanntlich vor einiger Zeit das Vorkommen dieses Stoffes in Monazitsand nachgewiesen.

Inzwischen ist nun die ganze Frage nach der Radioactivität des Thoriums in ein neues Stadium getreten. Die bereits von Chronstschoff⁴⁾, Auer von Welsbach⁵⁾ und Brauner⁶⁾ ausgesprochene Vermuthung, dass das Thorium kein einfaches Element sei, hat durch die Untersuchungen Baskerville's⁷⁾ sehr an Boden gewonnen. Sir William Ramsay⁸⁾ hat kürzlich ebenfalls Zweifel an der elementaren Natur des Thors geäußert.

1) Siehe auch: Chas. Baskerville und F. Zerban, Inactive Thorium. Journ. Amer. chem. Soc. 26, 1642 [1904].

2) Journ. Amer. chem. Soc. 26, 922 [1904].

3) Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wissensch. Wien. Mathem.-naturw. Kl. Bd. 113, Abth. IIa. Mai 1904.

4) Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 29, 206; Chem.-Ztg. 1890.

5) Chem. News 85, 255; Journ. f. Gasbeleuchtg. u. Wasservers. 1901, 661.

6) Proc. chem. Soc. 17, 67 [1901]. ^{7) l. c.}

8) The present problems of inorganic chemistry. Vortrag, gehalten auf dem internationalen Congress für Kunst u. Naturwissensch. in St. Louis, 1904.

Bis jetzt hat sich feststellen lassen, dass die nach dem Baskerville'schen Verfahren erhaltenen drei Chloridfractionen nach Ueberführung in Oxyd alle drei α - und β -Strahlen aussenden. Die Activität häuft sich etwas in den Fractionen mit dem höheren Atomgewicht an, aber die Unterschiede sind nur gering¹⁾. Irgendwelche sichere Schlüsse lassen sich hieraus zunächst nicht ziehen; doch wird die Fortsetzung der Untersuchungen wohl weitere Aufschlüsse über diese Frage bringen.

Hrn. Professor Brunck, der ebenso wie Hr. Geheimrath Winkler das lebhafteste Interesse für die hier behandelten Fragen bekundete, möchte ich für die Bereitwilligkeit, mit der er die beschriebenen Versuche ausführte, und für seine werthvollen Mittheilungen auch an dieser Stelle bestens danken.

Auch der Carnegie-Institution spreche ich für ihre Unterstützung meinen Dank aus.

90. Cl. Flamand und B. Prager: Analyse von Verbindungen mit Stickstoff-Stickstoff-Bindung nach der Kjeldahl-Methode.

(Eingegangen am 19. Januar 1905.)

Wie Dafert²⁾ gefunden hat, lassen sich viele Stickstoffverbindungen, welche nach der Kjeldahl-Methode direct nicht analysirbar sind (Nitro-, Azo-Verbindungen etc.), dieser Methode zugänglich machen, wenn man sie einer reducirenden Vorbehandlung unterwirft. Auf Grund dessen hat M. Krüger³⁾ für Nitrate, Nitro- und Nitroso-Verbindungen ein bequemes, allgemein anwendbares, analytisches Verfahren ausgearbeitet. Wir haben im vergangenen Jahre Veranlassung genommen, eine Anzahl von Verbindungen mit Stickstoff-Stickstoff-Bindung nach einem ähnlichen Verfahren zu analysiren. Dabei erhielten wir mit Azo-, Azoxy- und Hydrazo-Verbindungen stets gute Resultate und betrachten deshalb das Verfahren für diese Körperklassen als allgemein anwendbar. Dahingegen wurden bei Phenylhydrazin, Benzalphenylhydrazin und bei Formazyl-Verbindungen keine genügenden Resultate erhalten. In den beiden letzteren Fällen dürfte das Versagen der Methode auf die partielle Abspaltung von Phenyl-

¹⁾ Baskerville, l. c. Siehe auch F. Zorban, On the complexity of thorium. Vortrag, gehalten auf der Jahresversammlung der American Association for the Advancement of Science, Philadelphia, December 1904.

²⁾ Landwirthsch. Vers.-Stat. 34, 311 [1887].

³⁾ Diese Berichte 27, 1633 [1894].