

λ der Radiumemanation beträgt daher, wenn die Zeit in Secunden gemessen wird, $\frac{0,0075}{3600} = 2,08 \times 10^{-6}$. Die Activität der Emanation nimmt mithin in 92.6 Stunden = 3.86 Tagen um den halben Werth ab. Diese Zahl liegt in der Mitte zwischen den von Curie und Rutherford und Soddy angegebenen.

303. O. Sackur: Ueber die Radioactivität des Thoriums.

[Aus dem chemischen Laboratorium des University College, London.]

(Eingegangen am 25. April 1905.)

Bei der Fractionirung eines Radium-Baryum-Bromidgemisches, das auf dem üblichen analytischen Wege aus 2.5 Tonnen Thorianit erhalten worden war, hatte O. Hahn gefunden¹⁾, dass die Activität des löslicheren Antheils nicht stetig abnahm, sondern nach einer Reihe von Krystallisationen sich wieder anreicherte. Aus diesen Lösungen wurde mit Ammoniak ein sehr stark activer Niederschlag von einigen Milligrammen erhalten, der im Dunkeln schwach leuchtete und auf dem Platincyanür- und Zinksulfid-Schirm ein helles Licht erzeugte. Durch Auflösen des Niederschlags in Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniumoxalat konnte die Activität noch concentrirt werden: der radioactive Körper folgt also den chemischen Reactionen des Thoriums und der Edelerden. Da er sowohl in festem, wie in gelöstem Zustand eine starke Emanation abgibt, so lag der Gedanke nahe, dass er aus Actinium bestände, besonders da Giesel²⁾ ebenfalls seine stärksten Präparate aus einem Radium-Baryum-Gemisch aus Pechblende erhalten hatte. Die von Hahn und mir gemeinsam ausgeführten Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit der Emanation zeigten jedoch, dass diese in einem Zeitraume von 52–55 Sec. die Hälfte ihrer Activität verliert, während die entsprechende Zeit für Actinium-Emanium 3.6 Sec. beträgt. Da andererseits die sogen. halbe Lebensdauer der Thoriumemanation von Le Rossignol und Gimmingham³⁾ zu 51.2 Sec., von Bronson⁴⁾ zu 54 Sec. bestimmt worden ist, muss die Emanation als Thoriumemanation angesehen werden. Dies wurde auch durch die Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit der inducirten Activität bestätigt. Diese nahm allerdings nicht, wie die von reiner Thorium-

¹⁾ Proc. Roy. Soc. London, Sitzung v. 16. März, mitgetheilt von Sir W. Ramsay.

²⁾ Diese Berichte 36, 342 [1903].

³⁾ Phil. Mag., Juli 1904, 107.

⁴⁾ Amer. Journ. of Science [4], 16, 185 [1905].

emanation erzeugte, exact nach einem Exponentialgesetz ab, sondern erreichte nach einigen Tagen einen constanten Werth, der je nach den Versuchsbedingungen 2–10 pCt. der Anfangsactivität betrug. Durch Subtraction dieses Endwerthes erhielten wir jedoch eine streng logarithmische Abnahme der inducirten Activität, die eine Zerfallszeit von 11.2 Stunden für den halben Werth ergab. (Die Messungen werden später ausführlich mitgetheilt werden.) Rutherford¹⁾ hat etwa 11 Stunden für die charakteristische Zeit der durch Thoriumemanation erzeugten inducirten Activität angegeben.

Es ist also als sichergestellt zu betrachten, dass der von Hahn erhaltene Körper Thoriumemanation abgibt; da aber, wie Vergleichsbestimmungen zeigten, seine Emanationsfähigkeit die des Thoriums um etwa das 250 000-fache übersteigt, so enthält er ein neues, radioactives Element, welches Thoriumemanation bildet.

Die Möglichkeit eines solchen Stoffes ist auch von Elster und Geitel²⁾ in Erwägung gezogen worden, die aus dem Baden-Badener Ursprung einen Niederschlag erhielten, der beträchtlich mehr Thoriumemanation abgab, als die gleiche Gewichtsmenge Thorium. Auch sie fanden eine etwas langsamere Zerfallsgeschwindigkeit, als der durch reine Thoriumemanation erzeugten inducirten Activität entspricht — eine Erscheinung, die wohl ebenfalls durch eine geringe Restactivität zu erklären ist. Die Natur und Ursache der Restactivität ist noch nicht aufgeklärt.

Es entsteht nun die Frage, in welcher Beziehung dieses neue Element zum Thorium steht. Gibt es bei seiner radioactiven Umwandlung nur dasselbe Zersetzungsproduct wie dieses, oder ist es als der radioactive Bestandtheil des Thoriums anzusehen? Im ersteren Falle hätte man die bis jetzt noch nicht bekannte Erscheinung vor sich, dass zwei verschiedene Atome bei ihrer Selbstzersetzung dasselbe Spaltproduct bilden — etwa wie zwei verschiedene Superoxyde Sauerstoff entwickeln —, im zweiten müsste reines Thorium selbst inactiv und seine scheinbare Radioactivität nur durch eine ständige Beimengung verursacht sein. Diese Vermuthung ist oft ausgesprochen und von Hofmann und Zerban³⁾, sowie Baskerville und Zerban⁴⁾ durch die Beschreibung völlig inactiven Thoriums gestützt worden. Auch die Thatsache, dass nur im Thorianit, dem bei weitem am Thorium reichsten Mineral — er enthält 78 pCt. ThO_2 — der stark active Körper isolirt werden konnte, spricht für diese Beimengungstheorie.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 81, 321 [1902].

²⁾ Physikal. Zeitschr. 6, 67 [1905]. ³⁾ Diese Berichte 36, 3093 [1903].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 26, 1642 [1904].

Eine künstliche Trennung eines constant activen Körpers vom Thorium oder auch nur eine dauernde Anreicherung der Activität ist allerdings bis jetzt noch nicht gelungen, auch meine diesbezüglichen Versuche haben nicht zu diesem Ergebniss geführt; trotzdem scheint es mir nicht überflüssig, über einige derselben kurz zu berichten.

Die im Radium-Baryum-Gemisch gefundenen Spuren des activen Stoffes können nur ein kleiner Theil der gesammten, im Thorianit enthaltenen Menge sein, die durch Adsorption oder feste Lösung im Baryumsulfat festgehalten wurden. Die Hauptmenge muss in dem Oxalatniederschlag enthalten sein, welcher nach Ausfällen der Sulfidgruppe mit Schwefelwasserstoff durch Ammoniumoxalat im löslichen Theil des Minerals entsteht. Dieses Oxalat, das ausser Thorium noch einige Procent der Edelerden enthält und eine Activität von der Grössenordnung des gewöhnlichen Thoriums besitzt, wählte ich daher als Ausgangsmaterial. Der erste Versuch bestand in der fractionirten Sublimation des Chlorids. Das Oxalat wurde zu Oxyd geglüht, mit Holzkohle und Stärke vermischt und im Verbrennungssofen erhitzt. Gleichzeitig wurde ein stetiger Chlorstrom durch das Verbrennungsröhr geleitet. Es sublimirte eine sehr geringe Menge eines weissen Chlorids, welches sich in Wasser löste und die Reactionen des Aluminiums zeigte, jedoch nicht activ war. Thoriumchlorid selbst ging bei der benutzten Temperatur (Rothgluth) nicht über. Da auch durch Sublimation von Thoriumchlorid bei Weissgluth Baskerville¹⁾ keine Anhäufung der Activität hatte nachweisen können, so scheint die Trennung eines activen Bestandtheiles auf diesem Wege nicht möglich zu sein.

Der zweite Versuch bestand in der Nachahmung der Bedingungen, unter welchen der stark active Stoff im Verlaufe der Analyse erhalten worden war, nämlich der Benutzung der schon lange bekannten Adsorptionsfähigkeit des Baryumsulfats für radioactive Stoffe. Das Oxalat wurde daher durch Abrauchen mit Schwefelsäure in das Sulfat verwandelt und zur sauren Lösung Baryumhydroxydlösung tropfenweise hinzugefügt. Das ausgefällte Baryumsulfat erwies sich in der That auch als stark activ und seine salzsaure Lösung gab nach dem Umschmelzen beträchtliche Mengen von Thoriumemanation ab. Diese Activität blieb jedoch nicht constant, sondern nahm rasch ab, und zwar so, dass sie nach etwa 4 Tagen auf den halben Werth gesunken war. Andererseits hatte die ursprüngliche Thoriumlösung ihre Emanationsfähigkeit durch einmaliges Ausfällen von Baryumsulfat etwa zur Hälfte eingebüsst, gewann sie jedoch im Verlaufe von einigen Tagen

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 26, 922 [1904].

wieder. Daraus folgt, dass der durch Baryumsulfat mitgerissene Stoff nicht das neue, constant radioactive Element, sondern Thorium X ist, das Rutherford durch Ammoniak vom Thorium getrennt hat.¹⁾ Die Baryumsulfat-Fällung stellt also eine neue Methode zur Trennung dieses ersten Zerfallproductes des Thoriums dar. Dieselben Ergebnisse wie mit dem aus dem Thorianit stammenden Oxalatgemisch erhielt ich mit einem Thoriumnitrat, das ich käuflich von der Firma Baird & Tatlock in London bezogen hatte und über dessen Herkunft ich nichts Bestimmtes erfahren konnte. Auch hier gelang mittels Baryumsulfat die Trennung des Thoriums X.

Schliesslich versuchte ich, elektrolytisch eine Trennung des radioactiven Bestandtheiles herbeizuführen. Ueber die elektrochemischen Eigenschaften des Thoriums und seine Stellung in der Spannungsreihe ist wenig bekannt. Es steht dem Eisen nahe, doch erscheint es wahrscheinlich in Folge der complexen Natur seiner Lösungen unedler, als seinem Lösungsdrucke entspricht. Die elektrolytische Abscheidung gelingt in grösseren Mengen nur an Quecksilberkathoden. An Platin-Kathoden erhielt ich in neutraler und sehr schwach saurer Nitrat- und Chlorid-Lösung, wie aus der heissen Lösung des Ammoniumdoppeloxalates einen geringen, metallischen, grauen Niederschlag, der sich in Säuren spielend unter Wasserstoffentwicklung auflöste; doch bestand derselbe möglicherweise nicht aus Thorium, sondern einem anderen der im Oxalatgemisch enthaltenen Metalle. An der Anode bildete sich stets in salpetersaurer Lösung eine dünne Haut von Bleisuperoxyd, eine Verunreinigung, die auch das gekaufte Thoriumnitrat enthielt. Auch Pegram²⁾ hatte sie in dem von ihm benutzten Präparat nachgewiesen.

Bei meinen Versuchen benutzte ich stets Platinelektroden und Ströme von 3–4 Volt und einigen Zehntel Ampère. Die Elektroden wurden nach Unterbrechung des Stromes und Abspülung der Lösung mit warmer Salzsäure behandelt und diese möglichst rasch in Uhrgläsern eingedampft. Die Rückstände waren, selbst wenn sie nur kaum wägbare Mengen darstellten, wie z. B. bei Anoden in Chloridlösungen und Kathoden in sauren Lösungen, stets stark activ, doch nahm ihre Activität rasch ab. Die Activitätsmessung erfolgte in einem Messinggefäss mit isolirt eingeführtem Messingstabe, in welchem der Sättigungsstrom elektrometrisch bestimmt wurde. Die Abnahme erfolgte niemals nach einem Exponentialgesetz, sie ist in den ersten Stunden viel grösser als später. Je nach den Versuchsbedingungen sinkt die

¹⁾ Journ. chem. Soc. **81**, 837, Ztschr. f. physikal. Chem. **42**, 81 [1902].

²⁾ Phys. Review **17**, 424 [1903].

Activität von der ersten Messung an in zwei oder mehreren Stunden auf den halben Werth. Nach einem Tage ist sie stets für mehrere Tage und Wochen constant und meistens etwas grösser, als der gleichen Gewichtsmenge Thorium entspricht. Wenn jeder radioactive Körper nach einem Exponentialgesetz zerfällt, so muss eine gleichzeitige elektrolytische Abscheidung mehrerer Stoffe eintreten, deren Zeitgesetze sich superponiren und den einfachen logarithmischen Verlauf verdecken. Aus der Zerfallsgeschwindigkeit der Activität an den Elektroden geht hervor, dass keine merkliche Abscheidung eines constant activen Stoffes, sondern von inducirter Activität oder vielmehr in der Rutherford'schen Ausdrucksweise von Zerfallsproducten des Thoriums stattfindet. Auch v. Lerch¹⁾ war durch elektrolytische Versuche zu dem Schluss geführt worden, dass die inducirte Thoriumactivität nicht einheitlicher, sondern complexer Natur ist.

In Chlorid- und Oxalat-Lösungen geben diese inducirten Activitäten vorzugsweise an die Kathode, während die Anode nur schwach activ wird, in neutraler und schwach saurer Nitratlösung in gleichem Maasse an Kathode und Anode und in stark saurer Nitratlösung fast ausschliesslich an die Anode. Sie verhalten sich daher elektrochemisch wie ein Metall, das zur Superoxydbildung geneigt ist, also etwa wie Blei.

Diese Ergebnisse stimmen nicht vollständig überein mit den Befunden von Pegrarn (l. c.). Pegrarn hat Thoriumnitratlösungen elektrolytirt und die Activitätsabnahme der Elektroden gemessen. Er fand nur die Anode activ und diese nahm nach dem bekannten, für die Thoriuminduction gültigen Exponentialgesetz in 11 Stunden auf den halben Werth ab. Andererseits erhielt er durch Zusatz von Kupfer zur Lösung einen Kupferniederschlag, der in 10 Minuten die Hälfte seiner Activität verlor; ein in der Lösung erzeugter Niederschlag von Chlorsilber that dasselbe in 80 Minuten. Man sieht also auch hier, dass die Abklingungsgeschwindigkeiten der inducirten Thoriumactivität die verschiedensten Grössen annehmen kann.

Ich habe meine elektrolytischen Versuche mit dem oben erwähnten Thoriumpräparat des Hardels wiederholt und ganz dieselben Erscheinungen erhalten, ebenso mit sehr verdünnten Lösungen des stark activen Stoffes, z. B. dem Filtrat des Oxalatniederschlages. Aus seinen concentrirten Lösungen erhält man dagegen, wie schon Hahn gefunden hat, stark active Abscheidungen an beiden Elektroden, deren Activität noch mehrere Tage lang zunimmt und deren Lösung Thoriumemanation abgibt. Hier ist die inducirte Activität durch die Abscheidung des viel stärker activen Stoffes verdeckt.

¹⁾ Ann. d. Phys. (4) 12, 745 [1903].

Wenn auch die elektrolytischen Versuche an Platinelektroden zu keiner Trennung eines constant radioactiven Bestandtheiles geführt haben, so haben sie doch gezeigt, dass sich Lösungen von Thorium aus Thorianit wie aus anderen Mineralien bei der Elektrolyse wie verdünnte Lösungen des neuen stark radioactiven Elementes verhalten. Dieses scheint also auch in jenen in geringer Menge vorhanden zu sein und ihre Radioactivität zu verursachen. Daher wird auch durch meine Versuche der schon oben begründete Schluss gestützt, dass reines Thorium selbst nicht activ ist und seine Activität nur der Beimengung einer ihm chemisch ausserordentlich ähnlichen, stark activen Elementes verdankt.

Sir William Ramsay bin ich für sein stets liebenswürdiges Interesse und mannigfache Anregungen zu grösstem Danke verpflichtet.

304. M. Busch und Arthur Rinck: Ueber die Producte der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Alkylidenbasen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. April 1905.)

Im letzten Jahrgang dieser »Berichte« ist an dem Beispiel des Benzyliden-anilins bereits gezeigt worden¹⁾, dass die Atomgruppierung .CH:N., wie wir sie in den Alkyliden- oder Schiff'schen Basen finden, Alkylmagnesiumhalogenid aufzunehmen vermag. Bei der Zerlegung der Additionsproducte mit Wasser resultiren dann secundäre Basen der Form .CHR.NH..

Inzwischen haben wir diese neue Verwendung der Organomagnesiumverbindungen zunächst in Bezug auf die Schiff'schen Basen etwas eingehender studirt und dabei constatiren können, dass die in Rede stehende Reaction hier durchweg recht glatt verläuft. Die resultirenden Verbindungen lassen sich auch als Dialkyl-alkylamino-methane, $\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} > \text{CH.NH.R}'''$ auffassen, wodurch ersichtlich, dass es auf dem bezeichneten Wege durch geeignete Wahl des Amins, des Aldehyds und des Alkylmagnesiumhalogenids möglich ist, Methylaminbasen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom innerhalb weiter Grenzen aufzubauen²⁾. Von den neuen secundären Basen beanspruchen die aus Arylaminen

¹⁾ Diese Berichte 37, 2691 [1904].

²⁾ Das Studium des Gebiets nach dieser Richtung hin soll noch erfolgen.