

$C_{26}H_{15}O_2N(OC_2H_5)_2$ . Ber. C 77.8, H 5.4, N 3.0.

Gef. » 77.5, » 5.4, » 3.4.

Der Versuch, das Anilid zu reduzieren, wurde wieder in derselben Weise ausgeführt wie in den früheren Fällen durch 24-stündiges Kochen mit einem sehr großen Überschuß von alkoholischem Kali und Zinkstaub. Eine Trennung des unveränderten Anilids oder des etwa entstandenen Hydrierungsproduktes war schwierig, da beide in Alkali, sowie in Alkalicarbonat löslich sind. Die nach dem Abdestillieren des Alkohols zurückbleibende alkoholische Lösung war anfangs farblos, färbte sich aber an der Luft gelb und nahm grüne Fluorescenz an. Es war also eine gewisse Menge Fluorescein gebildet. Der Hauptteil war aber wieder unverändertes Anilid, welches durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol mit Tierkohle gereinigt wurde. Da das Fluoresceinanilid keinen Schmelzpunkt hat, so mußte es durch die Analyse identifiziert werden.

0.0800 g Sbst.: 0.2262 g  $CO_2$ , 0.0317 g  $H_2O$ . — 0.0588 g Sbst.: 2.0 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{26}H_{17}O_4N$ . Ber. C 76.7, H 4.2, N 3.4.

Gef. » 77.1, » 4.4, » 3.8.

Braunschweig, Chem. Labor. der Techn. Hochschule.

## 200. Otto Hahn: Ein neues Zwischenprodukt im Thorium.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. März 1907.)

Über die Eigenschaften des Radiothors und speziell seine Stellung zum Thorium sind in letzter Zeit eine ganze Reihe von Arbeiten erschienen. In meiner ersten zusammenfassenden Mitteilung<sup>1)</sup> über das Radiothorium habe ich die Wahrscheinlichkeit betont, daß dieses ein Zerfallsprodukt des Thoriums sei, daß das Thorium selbst wohl keine Strahlen aussende und die Aktivität des gewöhnlichen Thoriums nur vom Radiothor und dessen Zerfallsprodukten herrühre. Um dieses anzudeuten, habe ich auch den Namen Radiothorium für das stark aktive Produkt gewählt.

Die Arbeiten von G. A. Blanc<sup>2)</sup>, sowie von Elster und Geitel<sup>3)</sup> bestätigten und vervollkommneten die Erkenntnis der radioaktiven Eigenschaften des Radiothors und ihrer Übereinstimmung mit denen

<sup>1)</sup> Jahrbuch d. Radioactiv. u. Elektron. **3**, 330.

<sup>2)</sup> Chem. Zentralblatt **1906**, II, 1107.

<sup>3)</sup> Phys. Ztschr. **1906**, 445.

des Thoriums, so daß über die Identität der beiden die Emanation aussendenden Substanzen ein Zweifel nicht herrscht.

Elster und Geitel gelang es, aus gewöhnlichem Thorium eine geringe Menge eines Oxyds herzustellen, das konstant etwa zwölfmal so stark aktiv war, als gewöhnliches Thoroxyd. Sie haben also eine gewisse Anreicherung an Radiothor erreicht. Und ebenso gelang es dann G. A. Blanc, durch die bekannte Wirkung des Bariumsulfats aus 6 kg Thornitrat wenige Milligramm eines Produktes zu erzielen, das einige tausendmal so stark war als Thoroxyd und ebenfalls seine Aktivität beibehielt.

Über das Verhältnis der Aktivität von Thormineralien zu ihrem Gehalt an Thor berichten die Arbeiten von Boltwood<sup>1)</sup> und von Dadourian<sup>2)</sup>, die auf unabhängigem Wege zu einem durchaus übereinstimmenden Resultat führten. Beide Forscher fanden, daß die Aktivität von Thormineralien auf gleichen Gehalt an Thor bezogen eine konstante Zahl ist; ein Resultat, das den Beweis erbringt, daß tatsächlich das Radiothorium ein Zerfallsprodukt des Thoriums ist.

Es liegen also ähnliche Verhältnisse vor wie beim Uran und Radium, wo man ebenfalls aus der Konstanz des Verhältnisses von Uran zu Radium in den verschiedensten Mineralien auf deren genetische Beziehung schließen konnte.

Die Untersuchungen von Boltwood und von Dadourian beschränkten sich aber nicht nur auf Thormineralien; auch die Thorpräparate des Handels wurden in den Kreis der Untersuchung gezogen. Da fand sich dann das sehr auffallende Resultat, daß das Thoriumnitrat des Handels an Aktivität weniger als die Hälfte des Wertes zeigte, den es nach seinem Gehalt an Thoriumoxyd aufweisen müßte. Dabei bedienten sich die beiden Forscher durchaus verschiedener Methoden der Messung. Boltwood verglich die Aktivität mit Hilfe der Wirkung der  $\alpha$ -Strahlen in der Versuchsanordnung, wie sie zuerst von McCoy<sup>3)</sup> angegeben ist. Dadourian verwandte seine Präparate in gelöster Form, sammelte den aus der Emanation entstehenden aktiven Beschlag an negativ geladenen Draht und maß die so erhaltenen Aktivitäten unter Einhaltung gleicher äußerer Bedingungen. In neuester Zeit kam auch Eve<sup>4)</sup> zu ähnlichen Resultaten, indem er Thormineralien und Thorpräparate des Handels von bekanntem Gehalt mit Hilfe der  $\gamma$ -Strahlen mit einander verglich.

Thornitrat des Handels war also immer kaum halb so stark aktiv als es hätte sein sollen.

<sup>1)</sup> Amer. Journ. of Science **21**, 409.

<sup>2)</sup> Phys. Ztschr. **1906**, 453.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 291; Amer. Journ. of Science **21**, 433.

<sup>4)</sup> Amer. Journ. of Science, Dec. **1906**.

Boltwood schloß aus diesen Resultaten, daß bei der technischen Herstellungsmethode des Thornitrats auf irgend eine Weise mehr als die Hälfte des Radiothorium vom Thorium abgetrennt würde.

Eine derartige Möglichkeit war durchaus nicht von der Hand zu weisen; aber immerhin wäre eine solch weitgehende Trennung sehr bemerkenswert gewesen, wenn man bedenkt, daß bis jetzt die mannigfachen Bemühungen zur Abtrennung des Radiothors vom Thorium entweder vollständig ergebnislos verlaufen waren, oder, wie bei den Versuchen von Elster und Geitel, sowie von G. A. Blanc, nur zu einem solchen Betrage vor sich gegangen waren, daß an der Aktivität des Thoriums selbst ein Unterschied in der Stärke kaum zu konstatieren war.

Ich begann daher eine systematische Untersuchung der Aktivität von Thoriumpräparaten des Handels von verschiedenem Reinheitsgrad, um zu prüfen, ob während des Reinigungsprozesses sich eine Verminderung der Aktivität konstatieren ließe. Ermöglicht wurden mir diese Versuche durch das liebenswürdige Entgegenkommen der Firma Dr. O. Knöfler & Co. in Plötzensee bei Berlin, die mir die verschiedensten Reinheitsproben zur Verfügung stellte, wofür ich der Firma auch an dieser Stelle herzlichen Dank sage.

Die Aktivität der Präparate wurde gemessen nach dem Verfahren von McCoy<sup>1)</sup>, das die Proben in beliebig dünner und recht gleichmäßiger Schicht herzustellen erlaubt, so daß man unter sonst gleichen Bedingungen verschiedene Präparate mittels ihrer  $\alpha$ -Aktivität direkt mit einander vergleichen kann. Im allgemeinen wurde so verfahren, daß das betreffende Thorpräparat ins Oxyd verwandelt und dann kurze Zeit stark geglüht wurde, um es in den nicht emanierenden Zustand zu versetzen. Dann wurde es mit Chloroform angerührt, mittels eines feinen Haarpinsels auf ein Aluminiumblech gestrichen und im Elektroskop gemessen. Die verwendeten Bleche hatten gleiche Form und Oberfläche, die Menge der untersuchten Substanz betrug im allgemeinen 10—12 mg. Vorversuche zeigten, daß für gleiche Präparate unter diesen Bedingungen befriedigend übereinstimmende Werte gefunden wurden.

Es kamen einestheils Präparate zur Messung, die schon einen recht hohen Thorgehalt aufwiesen, immerhin aber noch wiederholten Reinigungsprozessen zu unterwerfen waren. Unter Berücksichtigung der etwas variierenden Zusammensetzung der Oxyde ergab sich als allgemeines Resultat, daß während des Reinigungsprozesses ein allmähliches oder plötzliches Schwächerwerden der Aktivität mit Sicherheit nicht zu beobachten war. Schwankungen der Aktivität ergaben sich zwar, aber eher im entgegengesetzten Sinne, indem die unreineren

---

<sup>1)</sup> l. c.

Proben bisweilen etwas schwächer gefunden wurden, als die reinen, auf gleichen Thorgehalt berechneten. Der Grund lag wahrscheinlich in geringen Mengen Alkalis, wodurch die Schicht etwas hygroskopisch wurde und eine etwas stärkere Absorption der  $\alpha$ -Partikeln hervorrief. (Bemerkt sei, daß nicht genügend stark geglühtes  $\text{ThO}_2$  ebenfalls hygroskopisch ist.)

Die Abtrennung des Radiothors mußte also, wenn sie überhaupt erfolgte, schon bei der Herstellung des Rohthoriums aus dem Monazit erfolgt sein. Ich untersuchte daher einige Präparate und Ablaugen von den ersten Prozessen der Monazitverarbeitung, soweit sie mir zur Verfügung gestellt werden konnten. Aber auch hier war das Resultat dasselbe. Die Aktivität entsprach in befriedigender Weise dem ungefähren Thorgehalt, und auch der bei der Verarbeitung zurückbleibende unlösliche und ungelöste Rückstand zeigte, nachdem ein Überschuß von Thorium-X zerfallen war, keine erhebliche Thoraktivität mehr.

Alle diese untersuchten Proben waren frische Produkte und kamen unmittelbar aus dem technischen Prozeß in meine Hände. Es ist daher klar, daß auf Schwankungen der Aktivität, die von Thor-X herrührten, Rücksicht genommen werden mußte. Die Messungen wurden daher entweder 1 Monat nach dem Einliefern ausgeführt, oder sie wurden bis zur Einstellung des Gleichgewichts mit dem Thorium-X wiederholt.

Die oben genannten Versuche, bei der Herstellung und Reinigung des Handelsthoriums einen Punkt zu finden, bei dem die Abtrennung des Radiothors stattfände, oder auch ein allmähliches Schwächerwerden bei fortgesetztem Reinigungsprozesse nachzuweisen, sind also negativ verlaufen, und die Frage über den Verbleib des fehlenden Radiothors blieb offen.

Ich wurde daher in einer schon früher gehegten Vermutung bestärkt, daß der Zerfall des Thoriums in Radiothorium vielleicht nicht direkt stattfände, sondern daß ein Zwischenprodukt existieren könne, aus welchem dann erst das Radiothorium sich bilde.

Für die Existenz eines solchen Körpers schienen mir verschiedene Punkte zu sprechen.

Nach einer privaten Mitteilung von Boltwood zeigte das schwach aktive Thoriumnitrat im Verlauf von fast zwei Jahren keine nennenswerte Änderung seiner Aktivität. Es ließ sich daraus auf eine relativ hohe Lebensdauer des Radiothoriums schließen. Andererseits habe ich bereits in einer früheren Mitteilung angegeben, das die von mir untersuchten Radiothorpräparate eine deutliche Abnahme ihrer Aktivität erkennen ließen. In meiner letzten Mitteilung über den Gegen-

stand erwähnte ich, daß eine exakte Messungsreihe im Gange sei, die unter möglichster Vermeidung von Irrtümern Aufklärung über die Zerfallsperiode des Radiothors geben sollte. Um äußere Einflüsse, wie Feuchtigkeit usw., abzuhalten, war das Präparat auf einem Glasschälchen luftdicht unter einer dünnen Glimmerplatte aufbewahrt. Leider ist dies Präparat bei der Überfahrt von Amerika zertrümmert worden, so daß hier wieder neue Versuche in Gang gesetzt werden mußten. Ein Präparat wird im zugeschmolzenen Glasröhrchen auf seine  $\beta$ -Wirkung untersucht. Ein weiteres, analog dem obigen Präparat, findet sich auf einer Uhrschale, die mit einer dünnen Glimmerplatte luftdicht verschlossen ist. Zur Vermeidung elektrostatischer Störungen sind die Gefäße vollständig in Zinnfolie eingehüllt. Wiederum ist das Resultat, daß die Aktivität der Präparate abnimmt. Indessen kann ich eine bestimmte Zerfallskonstante noch nicht angeben, da der Abfall in letzter Zeit viel langsamer vor sich zu gehen scheint als früher. Als Größenordnung scheint mir zwei Jahre für die Zerfallsperiode des Radiothorium eine obere Grenze zu sein, vielleicht ist sie noch kürzer. Auf eine Erklärungsmöglichkeit, warum sich keine einheitlichen Zahlenwerte für den Abfall finden, werde ich unten kurz zurückkommen.

Die Radiothorpräparate nehmen also ab, das Boltwoodsche geschwächte Thorium nahm aber nicht, oder nicht in demselben Maße, zu, wie man hätte erwarten müssen, wenn das Radiothorium der direkte Abkömmling des Radiothoriums war. Hier läßt sich ein Ausweg aus der Schwierigkeit finden, wenn man die Existenz eines Zwischenproduktes zwischen Thorium und Radiothorium mit einer längeren Lebensdauer als der des Radiothoriums annimmt. Dann würde es sich erklären lassen, warum das erwähnte schwache Thoriumpräparat nicht in dem Maße zunahm, als die von mir untersuchten Radiumthorpräparate abnahmen. Man brauchte ja nur anzunehmen, daß dem Thoriumpräparat nicht nur das Radiothor, sondern auch das Zwischenprodukt fehle, mit dessen Neubildung dann erst die Neubildung des Radiothors eintreten könnte.

Auch das Vorhandensein beträchtlicher Thoraktivität in den von G. A. Blanc und von Elster und Geitel untersuchten Schlamm-sedimenten ließe es sich leichter erklären, wenn man ein langsamerer Produkt annimmt als eins, dessen Zerfallskonstante weniger als 2 Jahre beträgt.

Um die mögliche Existenz eines solchen Zwischenkörpers zwischen Thorium und Radiothorium zu beweisen, war der beste Weg, Thorpräparate gleicher Herstellungsart und Stärke, aber verschiedenen Alters mit einander zu vergleichen, um zu prüfen, ob sich Unterschiede der Aktivität nachweisen ließen. Auch hierbei erfreute ich mich der

Unterstützung der Firma O. Knöfler & Co., die mir Durchschnittsproben reinen Thornitrats aus verschiedenen Jahrgängen und auch einige, deren Datum der Herstellung genau bekannt war, zur Verfügung stellen konnte.

Die Untersuchung ergab nun tatsächlich ganz beträchtliche Aktivitätsunterschiede und zwar derart, daß sich von den neuesten zu den älteren Proben hin ein allmähliches Sinken der Aktivität nachweisen läßt. Das frisch hergestellte Thornitrat zeigt eine Aktivität von derselben Größenordnung wie die einer entsprechenden Menge Thorianit, wenn die vom Uran und Radium herrührende Aktivität in diesem Mineral in Abzug gebracht ist. Dies Resultat deckt sich mit dem Befunde Boltwoods, der sich Thoriumnitrat selbst herstellte und dessen Stärke sich als von der richtigen Größenordnung erwies.

Während einiger Jahre nimmt dann die Aktivität ab und scheint nach etwa 3 Jahren einen Wert zu erreichen, der über ziemlich lange Zeitdauer ungefähr konstant bleibt. Naturgemäß stand mir nicht eine beliebige Auswahl von wohldefinierten Präparaten zur Verfügung; die meisten der älteren Produkte waren Jahresdurchschnittsproben, die dann natürlich keine ganz exakten Werte ergeben. Ich bin daher vorläufig nicht imstande, eine einheitliche Kurve der gefundenen Aktivitäten über einen großen Zeitraum anzugeben; zudem ist es ja auch nicht sicher, ob in jedem Falle bei der Herstellung ganz gleiche Bedingungen geherrscht haben.

Es ist naheliegend, daß die allmähliche Abnahme der Aktivität der frisch bereiteten Thorpräparate vom Zerfall eines aus irgend einem Grunde vorliegenden Überschusses an Radiothor herrührt; und in der Tat ergibt sich als Größenordnung für die Abnahme eine Periode von etwa zwei Jahren.

Nachdem der tiefste Wert der Aktivität erreicht ist und einige Zeit bestanden hat, scheint ganz allmählich wieder eine Wendung nach oben einzutreten. Einige noch ältere Präparate, und zwar eines aus dem Jahr 1898 und eine ganz alte Probe vom Februar 1895, lassen nämlich wieder stärkere Aktivität erkennen, und zwar zeigt das Präparat von 1895 einen etwas höheren Wert als das drei Jahre jüngere.

Ich sehe in dieser Mitteilung von der Wiedergabe irgend welcher Zahlenmaterials ab, da ich hoffe, in Kürze über eine größere Auswahl verschieden alter Thorpräparate übersichtlich berichten zu können. Ich begnüge mich hier mit der Deutung der gefundenen Werte.

Bei der technischen Herstellung des Thornitrats wird ein Zwischenprodukt abgetrennt, das keine  $\alpha$ -Partikeln aussendet. Das Radiothorium selbst bleibt beim Thor. Daher ist die Aktivität des Nitrats unmittelbar nach seiner Herstellung von der zu erwartenden Größenordnung. Die Zerfalls- und daher Entstehungszeit des Zwischen-

körpers ist länger als die des Radiothors. Die Aktivität des frischen Präparats nimmt daher ab, weil der Erzeuger des Radiothors fehlt, und zwar mit der Periode des Radiothors. Würde das Zwischenprodukt vollständig abgetrennt, und hätte dieses eine sehr lange Lebensdauer, so würde die Abnahme bis fast gegen Null erfolgen. Tatsächlich ist aber die Lebensdauer des Zwischenkörpers nicht sehr groß. Seine Zerfallsperiode scheint in erster Annäherung etwa sieben Jahre zu sein. Daher wird allmählich das Zwischenprodukt zurückgebildet und mit diesem das Radiothor. Nach ein paar Jahren wird ein tiefster Wert der Aktivität erreicht, und dann tritt eine allmähliche Wendung ein. Die Erholung des Thors geht dann vor sich mit der langsameren Periode des Zwischenkörpers; ist dieser vollständig zurückgebildet, so ist die Aktivität wieder so stark als unmittelbar nach der Herstellung und bleibt dann wohl konstant. Zur Erreichung dieses Wertes dürften etwa 40 Jahre erforderlich sein.

Aus der allmählichen Abnahme der Aktivität der Thorpräparate läßt sich also auf indirektem Wege die Existenz eines Zwischenkörpers beweisen.

Ein positiver Beweis wird aber erst dann erbracht sein, wenn es gelingt, aus älteren Thorpräparaten oder irgend welchen Verarbeitungsprodukten der Thorherstellung thorfreie Substanzen herzustellen, die anfänglich keine oder unbedeutende Aktivität zeigen, und die dann das allmähliche Auftreten der spezifischen Thoraktivität erkennen lassen. Die charakteristische Emanation des Thoriums ist dabei ein sicherer Führer und schließt jeden Irrtum aus.

Ich habe in dieser Richtung eine größere Anzahl von Versuchen angesetzt, und es ist mir auch gelungen, den direkten Nachweis der Neubildung des Radiothoriums zu führen. Ich habe drei Präparate, die eine merkliche Menge Thorium nicht enthalten, und die seit über zwei Monaten eine konstante Zunahme ihrer Aktivität zeigen. Eine weitere kleine Probe wurde im November v. J. hergestellt, und auch ihre Aktivitätszunahme läßt eine Verlangsamung nicht erkennen. Von der letzteren wird nur die Wirkung der  $\alpha$ -Partikeln untersucht, aber von den neueren Präparaten liegt auch je ein Teil in gelöster Form vor, und aus den Lösungen läßt sich auch die Zunahme der Emanationskraft zu einem konstanten Betrage nachweisen.

Da in einem Radiothorpräparat, auch wenn es anfangs völlig frei von Thor-X war, nach einem Monat eine Änderung der Emanationsfähigkeit, wenn diese unter identischen Bedingungen geprüft wird, nicht mehr eintritt, so ist durch die konstante Zunahme der direkte

Beweis für das Vorhandensein eines vom Thorium verschiedenen Erzeugers des Radiothorium erbracht.

Mit der Existenz dieses Zwischenkörpers lassen sich nun die von den oben genannten Forschern erhaltenen experimentellen Befunde ohne Zwang erklären. Ihnen standen offenbar Präparate zur Verfügung, die schon einige Jahre alt waren, bei denen also der anfängliche Überschuß an Radiothorium ganz oder zum großen Teil zerfallen war. Auch gibt Boltwood in seiner oben genannten Mitteilung für die Aktivität verschiedener Thorpräparate des Handels Werte an, die im Gegensatz zu der bemerkenswerten Konstanz der Aktivität der Mineralien beträchtliche Unterschiede von einander aufweisen, und die sicher außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Eine Erklärung ergibt sich aus einem verschiedenen Alter der von verschiedenen Quellen bezogenen Präparate.

Die Tatsache, daß Boltwood ein schwaches Thorpräparat hat, das während fast zweier Jahre kaum eine Änderung seiner Aktivität zeigte, scheint mir anzudeuten, daß es sich hierbei um eine Probe handelte, die gerade an dem Minimum ihrer Aktivität lag; unter der Annahme von einem Zwischenprodukt, wie oben angegeben, müßte sich aber jetzt ein langsames Stärkerwerden konstatieren lassen.

Auch die nicht recht übereinstimmenden und augenscheinlich allmählich langsamer werdenden Abklingungszeiten der von mir in Untersuchung genommenen Radiothorpräparate könnten eine Erklärung finden in einem wechselnden Gehalt an dem Zwischenprodukt. Natürlich würde das zur Voraussetzung haben, daß das von mir seinerzeit aus dem Thorianit hergestellte Radiothorium in Wirklichkeit nicht reines Radiothorium war, sondern ihm erhebliche Mengen des Zwischenkörpers beigemischt waren.

Von der definitiven Wahl eines Namens für den neuen Körper sehe ich ab, bis sich seine Natur genauer hat feststellen lassen. Im letzteren Fall würde mir der Name »Mesothorium« als zweckmäßig erscheinen.