

die überschüssige Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad. Die im öligen Rückstand befindliche Base wird mit Alkali in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt sie als gelbliches Öl, welches bald zu einem schönen, kristallinen Kuchen erstarrt. Außer in Ligroin ist die Base in allen Lösungsmitteln äußerst leicht löslich. Die Ausbeute beträgt etwa ein Fünftel der angewandten Substanz. Aus Ligroin umkristallisiert, bildet die Base kurze, zugespitzte Prismen vom Schmp. 112° . Chromat, Gold- und Platinsalz sind sämtlich gut kristallisiert. Aus Mangel an Material wurde nur das letztere, $(C_7H_8N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, analysiert.

1.2328 g Platinsalz: 0.3454 g Platin.

Ber. Pt 27.92. Gef. Pt 28.01.

687. Otto Hahn: Über die Muttersubstanz des Radiums,

(Eingegangen am 30. Oktober 1907.)

Mit der fortschreitenden Erkenntnis des Wesens der radioaktiven Erscheinungen hat sich die Gewißheit ergeben, daß auch das äußerlich anscheinend unveränderliche Radium nicht ewig seine Aktivität behalten kann, daß es sich vielmehr im Laufe der Zeit in ein anderes inaktives Produkt umwandeln muß.

Über die Zeitdauer, in der diese Umwandlung des Radiums verläuft, ist man seit jüngster Zeit geteilter Ansicht. Doch gilt als höchster Wert für die sogen. Zerfallsperiode — die Zeit, in der eine gegebene Menge Radium zur Hälfte zerfällt — die Zahl: 2600 Jahre.

Bei dem ungeheuren Alter unserer festen Erdkruste wäre daher das Radium, auch wenn die ganze Erde nur aus solchem bestanden hätte, heute längst verschwunden, wenn wir nicht eine andere Voraussetzung machen würden, nämlich die, daß das Radium selbst beständig von neuem gebildet wird.

Diese Voraussetzung hat sich in jeder Beziehung bestätigt. Als die Stammsubstanz des Radiums hat sich das sich viel langsamer umwandelnde Uran mit Sicherheit ergeben. Doch ebenso sicher war es auch, daß zwischen dem Uran und dem Radium noch ein oder mehrere Zwischenprodukte existieren mußten, daß also das Uran oder genauer genommen das sogen. Uran X nicht die unmittelbare Muttersubstanz des Radiums sein konnte. Die Suche nach dem Zwischenprodukt hat nun seit einiger Zeit eine Anzahl Forscher eifrig beschäftigt.

Ende 1906 teilte Boltwood¹⁾ mit, daß es ihm gelungen sei, das schon länger bekannte Aktinium als die Muttersubstanz erkannt zu haben. Eine von Boltwood hergestellte Aktiniumlösung ließ nämlich nach mehreren Monaten unzweifelhaft eine Vermehrung ihres Radiumgehaltes erkennen.

Kurz darnach bewies Rutherford²⁾, daß nicht das Aktinium selbst, sondern ein mit dem Aktinium sich vorfindendes unbekanntes Produkt der Erzeuger des Radiums sei. Auch Giesel, Soddy, Meyer und v. Schweidler teilten Erfahrungen mit, nach denen das Aktinium selbst nicht die Muttersubstanz sein konnte.

In einem Brief an die »Nature« vom 26. September 1907 berichtet nun Boltwood von neuen Versuchen, bestätigt den Rutherfordschen Befund und teilt zu gleicher Zeit mit, daß die hypothetische Substanz den Reaktionen des Thoriums folgt, sich also mit Hilfe der charakteristischen Reaktionen dieses Elements von dem lanthanähnlichen Aktinium leicht müsse trennen lassen. In einem Brief an die »Nature« vom 10. Oktober bestätigt er seine Vermutung und gibt an, daß die neue Substanz α -Strahlen aussendet von geringem Durchdringungsbereich. Das Produkt ist also mit hinreichender Sicherheit als neues Element nachgewiesen; Boltwood nennt es »Ionium«.

Ich möchte im Anschluß hieran kurz über Versuche berichten, die beim Erscheinen der Boltwoodschen Mitteilungen zwar noch nicht völlig abgeschlossen waren; die aber auf anderem und völlig unabhängigem Wege ebenfalls zu der Erkenntnis führten, daß die Muttersubstanz des Radiums den chemischen Reaktionen des Thoriums folgt, sich mit diesem also aus uranhaltigen Mineralien abscheiden läßt.

Bei der Untersuchung über ein neues Zwischenprodukt im Thorium, das ich Mesothorium genannt habe, war mir aufgefallen, daß ältere »reine« Thorpräparate relativ beträchtliche Mengen von Radium enthalten. Dies war insofern auffallend, als das Ausgangsprodukt zur Herstellung des Thoriums, der Monazitsand, nur sehr geringe Mengen Uran enthält. Den geringen Mengen Uran entspricht natürlich nur eine sehr geringe Menge Radium, und dieses hätte bei der komplizierten Reindarstellung der Thorsalze vom Thorium abgetrennt sein müssen.

Ich begann daher vor einigen Monaten eine systematische Untersuchung verschieden alter, reiner Thorpräparate auf ihren Gehalt an Radium. Eine abgewogene Menge reinen Nitrats wurde in reinem Wasser gelöst, aufgekocht, um alle Radiumemanation zu entfernen

¹⁾ Phys. Ztschr. **7**, 915. ²⁾ Nature **76**, 126.

und dann in einem Kölbchen verschlossen. Nach einer hinreichenden Zeit wurde dann der Kölbcheninhalt von neuem aufgeköcht, die Gase in einer Bürette gesammelt, und einige Zeit darauf, nachdem die Thoremation zerfallen war, in ein geeichtes Elektroskop eingeblasen. Durch Vergleich mit einer genau bekannten Menge Radium unter gleichen Bedingungen wurde auf diese Art der Radiumgehalt meiner Thornitratlösungen bestimmt.

Es standen mir Proben völlig verschiedenen, aber bekannten Alters durch die Güte der Firma Dr. O. Knöfler in Berlin zur Verfügung. Es ergab sich als Resultat, daß die Proben, je älter sie waren, desto mehr Radium enthielten, eine älteste Probe aus dem Jahre 1898 war die stärkste.

Ich bezog dann von der Firma 100 g völlig neu hergestellten Thoriumnitrats. Die darin enthaltene Radiummenge war äußerst gering; zur sicheren Messung wurden die 100 g Substanz verwandt. Auf gleiche Thormengen bezogen, war der Radiumgehalt der neuen Lösung kaum $\frac{1}{100}$ des Gehalts der neun Jahre alten Probe.

Es war nicht anzunehmen, daß ein ungenügender Reinheitsgrad der älteren Präparate die Ursache des höheren Radiumgehalts war; ebenso wenig ist ja wahrscheinlich, daß das Thorium selbst langsam zu Radium zerfalle. Ich nahm daher an, daß bei der technischen Gewinnung des Thoriums mit diesem eine andere aktive Substanz abgeschieden werde, die ihrerseits zu Radium zerfällt, also die lange gesuchte direkte Muttersubstanz des Radiums sei. Um dies zu beweisen, setzte ich Anfang August die folgenden Versuche an.

1. 100 g Thornitrat, unmittelbar vorher von der Fabrik als völlig frisch bezogen, wurden in der oben angegebenen Weise nach viertägigem Stehen auf ihren Radiumgehalt untersucht, der Befund auf die Gleichgewichtsmenge umgerechnet. Dann wurde am 17. August verschlossen und am 10. Oktober wieder geprüft. Der Gehalt an Radium war über doppelt so groß als vorher.

2. 40 g Thornitrat, Ende April 1907 hergestellt, wurden ebenfalls genau auf ihren Radiumgehalt geprüft, über die Ferien stehen gelassen und am 11. Oktober wieder geprüft. Auch diese Menge zeigte eine beträchtliche Zunahme des Gehaltes an Radium.

3. 50 g Thornitrat vom Juni 1907 wurden aus saurer Lösung mit Oxalsäure gefällt, im Filtrat der Radiumgehalt bestimmt, wiederum über die Ferien stehen gelassen und im Oktober wieder geprüft. Es ergab sich hierbei keinerlei Zunahme des Radiumgehalts. Die Muttersubstanz befand sich also in der Thoriumfällung; diese wurde durch ein Versehen mit anderen Präparaten zusammengestellt und daher nicht weiter untersucht.

4. Etwa 1 mg Radiothor (Aktivität etwa 100000) wurde möglichst sorgfältig von seinem geringen Radiumgehalt durch dreimaliges Fällen mit ausgekochtem Ammoniak befreit und die zurückgehaltene Spur am 15. August bestimmt. Die Probe ergab am 14. Oktober denselben Gehalt. Das Radiothor war früher aus Thorianit durch die Bariumsulfatfällung hergestellt worden, durfte daher die Muttersubstanz des Radiums nicht enthalten, was mit dem obigen Befunde übereinstimmt.

Ich möchte, um die Größenordnung der Radiumbefunde in einigen Thorproben zu beleuchten, einige wenige gefundene Werte hier angeben; bezogen ist die Menge auf 100 g Thornitrat.

100 g Nitrat, die wenige Tage vorher von in der Fabrik als unmittelbar aus dem Herstellungsprozeß kommend, bezogen waren, enthielten etwa $3 \cdot 10^{-11}$ g Radiumbromid; genauer ließ sich mit den zur Verfügung stehenden Instrumenten der Gehalt nicht angeben.

100 g vom Juli 1906 enthielten $5.5 \cdot 10^{-10}$ g

100 g » Febr. 1902 » $2.8 \cdot 10^{-9}$ g

100 g » Febr. 1900 » $4.1 \cdot 10^{-9}$ g.

Die Messungen wurden, mit Ausnahme der völlig neuen Probe mit je 10 g Substanz ausgeführt.

Kontrollversuche mit noch anderen Thoriumproben werden zurzeit angesetzt.

Kennt man den Gehalt des Monazitsandes an Uran und Thorium, und nimmt an, daß die Gesamtmenge des Thoriums und die Gesamtmenge der Muttersubstanz des Radiums bei der Thoriumgewinnung erhalten werden, so kann man daraus berechnen, wieviel Gramm Radium eine Menge Thornitrat enthalten wird, wenn das Radium sich aus seinem Mutterprodukt in dem Thorium bis zu seiner Gleichgewichtsmenge angesammelt hat.

Nun schwanken in den verschiedenen Monazitsandproben, auch denen von einem und denselben Fundort, die Mengen Uran und Thorium innerhalb gewisser Grenzen. Man wird aber keinen großen Fehler begehen, wenn man als Durchschnittswert annimmt, daß der brasilianische Monazitsand 0.3 % Uran und rund 5 % Thoroxyd enthält. Der Thorgehalt ist vielleicht manchmal etwas höher, doch ist nicht anzunehmen, daß das Thorium bei seiner Herstellung völlig quantitativ extrahiert wird. Daher werden 5 % sicher die richtige Größenordnung angeben. Nun enthält 1 g Uran in einem beliebigen Uranmineral rund $0.65 \cdot 10^{-6}$ g RaBr_2 . Durch eine einfache Überlegung ergibt sich daher aus obiger Voraussetzung, daß 100 g Thor-

nitrat + Muttersubstanz des Radiums schließlich im Gleichgewicht mit Radium rund $2 \cdot 10^{-6}$ g Radiumsalz (als Bromid berechnet) enthalten werden.

Aus dieser Zahl und den oben auf rein experimentellem Wege erhaltenen Werte für den Radiumgehalt in verschiedenen Thorproben bekannten Alters läßt sich nach der Gleichung

$$\frac{J}{J_{\infty}} = 1 - e^{-\lambda t}$$

die Konstante λ berechnen und aus λ nach der Gleichung $c = \frac{\ln 2}{\lambda}$ die Zerfallsperiode c des Radiums. Es ergeben sich hieraus für c aus den oben erwähnten Befunden für drei verschiedene Thoriumproben die Werte: 3250 Jahre, 2840 Jahre und 2630 Jahre. Durch Schwankungen im Uran- und Thorgehalt werden natürlich, da nur ein Mittelwert für den Gehalt angenommen ist, entsprechende Schwankungen in den Werten für die Zerfallsperiode gefunden. Doch sollen die Zahlen auch nur die Größenordnung der Zerfallsperiode angeben und vorläufig, bevor nicht weitere und exaktere Messungen ausgeführt sind, keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen.

Immerhin befinden sich die gefundenen Werte in einem nicht verkennbaren Gegensatz zu einem in jüngster Zeit von Cameron und Ramsay¹⁾ bestimmten Wert über die Zerfallskonstante des Radiums, indem nämlich diese Forscher aus dem Volumen der vom Radium zu einer gegebenen Zeit entwickelten Emanation für die mittlere Lebensdauer des Radiums 236 Jahre, also für die Zerfallskonstante den Wert 163 Jahre ableiten. Die oben von mir abgeleiteten Zahlen schließen sich dagegen dem von Rutherford angenommenen Werte von 2600 Jahren befriedigend an. Eine Erklärung für die großen Unterschiede in den Rutherford'schen und den Ramsay'schen Zahlenwerten steht vorläufig noch aus. Weitere Untersuchungen mit dem nun gefundenen Mutterprodukt des Radiums lassen auch für diese wichtige Frage in kurzer Zeit Aufklärung erwarten.

Bei den wohlcharakterisierten Eigenschaften des »Ioniums« läßt sich dieses neue Element aus thorarmen oder besser noch thorfreien Uranmineralien sicherlich ohne Schwierigkeit darstellen; mit den mir zur Verfügung stehenden Thorpräparaten aus dem an Uran so armen Monazitsand, oder aus dem Monazitsande selbst ist eine Reindarstellung natürlich nicht möglich, da ja eine Trennungsmethode vom Thorium noch nicht bekannt ist.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 91, 1266.

Der den Reaktionen des Thoriums folgende Teil der Pechblende wird zur genaueren Erforschung der neuen Substanz das wohlfeilste Ausgangsmaterial vorstellen.

Der Jagor-Stiftung zu Berlin sage ich besten Dank für die Gewährung von Mitteln zu der obigen Untersuchung.

Berlin, Chemisches Institut der Universität, 29. Oktober 1907.

638. Fr. Fichter, J. Fröhlich und Marx Jalon: Über das 1-Methyl-2-Aminophen-4,5-dithiol. Ein Beitrag zur Kenntnis der Sulfinazofarbstoffe.

(Eingegangen am 17. Oktober 1907.)

Die Schwefelfarbstoffe lösen sich in Schwefelalkali auf und gehen aus dieser Lösung direkt auf ungebeizte Baumwolle, wo sie, durch Oxydation an der Luft in unlösliche Verbindungen übergeführt, festhaften. Man erklärt dieses Verhalten durch die Annahme, in den Schwefelfarbstoffen seien neben einer oder mehreren chromophoren Gruppen, die den verschiedensten Farbstoffkategorien angehören können, Disulfidgruppen vorhanden, welche unter Übergang in Mercaptangruppen die Löslichkeit in Schwefelalkali bedingen und auf der Faser wieder als Disulfide fixiert werden¹⁾. Dieser Annahme gemäß muß es möglich sein, einem beliebigen Farbstoff, z. B. einem Azofarbstoff, die färberischen Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe zu verleihen, indem ihm Mercaptan- bzw. Disulfidgruppen einverleibt werden. Aber die Einführung einer einzelnen Mercaptangruppe scheint doch nicht zu genügen, um einer Azofarbstoffmolekel die nötige Leichtlöslichkeit in Schwefelalkali und die Fixierbarkeit auf der Faser zu verschaffen: man darf dies aus den Versuchen von P. Friedländer und F. Mauthner²⁾ über Azofarbstoffe aus dem Haitingerschen Phenoldisulfid, sowie aus der Untersuchung von Hermann A. Müller³⁾ über Azofarbstoffe aus dem 4.4'-Diamino-2.2'-dinitrodiphenyldisulfid schließen. Wir stellten uns darum die Aufgabe, einen Azofarbstoff möglichst einfacher Art aufzubauen, der zwei Mercaptangruppen enthält, und zwar hofften wir einen besonders günstigen Effekt bei Orthostellung der beiden Mercaptangruppen erwarten zu dürfen⁴⁾.

¹⁾ P. Friedländer und F. Mauthner, *Buntrocks Ztschr. für Farben- und Textilindustrie* 3, 333 [1904].

²⁾ a. a. O.

³⁾ *Buntrocks Ztschr. für Farbenindustrie* 5, 357 [1906].

⁴⁾ Ein kurzer Auszug aus unserer Arbeit ist in den Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel 19, 42 [1907] veröffentlicht.