

$\text{CH}_2\text{CO.CH}_3$ tritt an Stelle von Chlor¹⁾. Am reaktionsfähigsten ist die Nitroverbindung (III.), welche auch mit Anilin unter Abspaltung von Salzsäure in Reaktion tritt. Bemerkenswert ist, daß die Anilidoverbindung von konzentrierter Salzsäure unter Rückbildung des gelben Chlorids zersetzt wird.

Weniger leicht gelingt die Darstellung der korrespondierenden Bromverbindungen. Erfolg haben wir bis jetzt nur bei den Nitrosulfiden des Benzols und Toluols gehabt; die entstehenden Verbindungen sind den Chlorderivaten sehr ähnlich und reagieren in gleicher Weise.

Eine hierher gehörige einfache Verbindung glaubt Otto in Händen gehabt zu haben²⁾; er erhielt sie durch Einwirkung von Brom auf Diphenyldisulfid ohne Lösungsmittel und gibt ihr die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{SBr}$. Eine derartige Verbindung entsteht aber nicht; bei der Einwirkung von Brom auf festes Diphenyldisulfid tritt sofort heftige Entwicklung von Bromwasserstoff auf, das Reaktionsprodukt ist farblos und sehr beständig, selbst gegen alkoholisches Kali. Wie weitere Versuche gezeigt haben, kommt ihm die Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br.S.S.C}_6\text{H}_4\text{Br}$ zu. Durch Chlor kann es gespalten und in ein gelbes Chlorid vom Typus Ar.S.Cl übergeführt werden.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt³⁾.

100. W. Marckwald und Al. S. Russell: Über den Radiumgehalt einiger Uranerze.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 14. März 1911; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Da sich das Radium aus dem Uran über Uran X und Ionium bildet und mit einer mittleren Lebensdauer von weniger als 3000 Jahren weiter zerfällt, so sollte das Mengenverhältnis, in dem Radium zu Uran in den Uranerzen steht, konstant sein. In der Tat haben Boltwood⁴⁾ und Strutt⁵⁾ an zahlreichen Erzen die Konstanz dieses Ver-

¹⁾ Nach vorläufigen Versuchen reagieren auch die Schwefelchloride mit Aceton; die entstehenden Verbindungen sollen untersucht werden.

²⁾ A. 145, 329 [1868].

³⁾ Auch Rathkes Perchlormethylmercaptan $\text{CCl}_3\text{.S.Cl}$ soll mit einbezogen werden.

⁴⁾ Phil. Mag. [6] 9, 599 [1905]. ⁵⁾ Proc. Roy. Soc. London 76, 88 [1905].

hältnisses festgestellt. Neuerdings aber hat M^{lle}. Gleditsch¹⁾ das Verhältnis von Radium zu Uran im Thorianit, Joachimsthaler Pechblende und Autunit untersucht und findet Zahlen, die im Verhältnis von 100 : 85 : 68 stehen.

Da diese Frage offenbar große theoretische Wichtigkeit hat, schien es uns interessant, sie einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Gleichzeitig hat auch Soddy in Gemeinschaft mit Pirret²⁾ dieses Problem angegriffen. Übereinstimmend mit diesen Autoren sind wir zu dem Ergebnis gelangt, daß das Verhältnis von Radium zu Uran im Thorianit und der Joachimsthaler Pechblende übereinstimmt, im Autunit aber erheblich abweicht³⁾. Ein eingehenderes Studium dieses Gegenstandes hat es uns ermöglicht, die Ursache dieser Abweichung aufzufinden. Über die Einzelheiten dieser Untersuchung soll an anderer Stelle berichtet werden. Diese Mitteilung soll nur die wichtigsten Ergebnisse skizzieren.

Die Bestimmung des Radiums in Uranerzen hat Boltwood⁴⁾ so vorgenommen, daß er die Erze in Salpetersäure löste und die entwickelte Emanation durch ihr Ionisationsvermögen maß. E. Gleditsch hielt dieses Verfahren deshalb nicht für zuverlässig, weil die Erze Spuren von Schwefel enthalten könnten, die, zu Schwefelsäure oxydiert, die Ausscheidung unlöslichen und daher nicht emanierenden Radiumsulfates bewirken könnten. Sie schlug daher einen recht umständlichen Weg ein, der vielleicht ihre Messungen ungünstig beeinflußt hat, indem sie die unlöslichen Sulfate durch Zusatz von Schwefelsäure ausfällte, diese in Carbonate umwandelte und deren Lösung in Salzsäure zur Emanationsmessung verwandte.

Obwohl tatsächlich weder Thorianit noch Pechblende, noch auch Autunit nachweisliche Mengen von Schwefel enthalten, schien es uns für die allgemeine Anwendung der Boltwoodschen Meßmethode doch wünschenswert, uns durch einen einfachen Kunstgriff von einem etwaigen Sulfatgehalt der Erze bei der Emanationsmessung unabhängig zu machen. Das erreicht man, indem die Lösung des Erzes anstatt in Salpetersäure in konzentrierter Schwefelsäure, eventuell unter Zusatz eines Salpeterkrystalles als Oxydationsmittel, vornimmt. Konzentrierte Schwefelsäure löst bekanntlich Bariumsulfat und ebenso auch Radiumsulfat leicht auf, so daß die Emanation beim Erhitzen der Lösung quantitativ entweicht. Durch eine große Zahl von Versuchen haben wir uns von der Exaktheit der Methode überzeugt.

1) C. r. 148, 1451; 149, 267 [1909].

2) Phil. Mag. [6] 20, 345 [1910].

3) Russell, Nature, 25. Aug. 1910.

4) a. a. O.

Unsere Untersuchung erstreckte sich auf folgende Erze:

1. Joachimsthaler Pechblende,
2. Krystallisierte Pechblende (Deutsch-Ostafrika)¹⁾,
3. Thorianit (Java).
4. Autunit (Autun),
5. Autunit (Guarda, Portugal),
6. Autunit (unbekannter Herkunft),
7. Rutherfordin (Deutsch-Ostafrika)¹⁾,
8. Carnotit (Florida),
9. Carnotit (Colorado).

Keines dieser Erze enthält nachweisbare Mengen von Schwefel. Die Emanationsmessungen wurden daher teils in salpetersaurer, teils in salzsaurer, teils in konzentriert-schwefelsaurer Lösung vorgenommen. Die Beobachtungen stimmen innerhalb der Fehlergrenze von etwa 2 % überein. Regelmäßig wurde so verfahren, daß aus der Lösung des Erzes die Emanation ausgetrieben und die in einer gemessenen Zeit neugebildete Emanation bestimmt wurde, weil die Erze beim Pulvern Emanation abgeben können. Der Urangehalt der Erze wurde nach bekannten Methoden ermittelt.

Setzt man nun willkürlich das von uns ermittelte Verhältnis von Radium zu Uran in der Joachimsthaler Pechblende gleich 100, so fanden wir dasselbe im Thorianit 98.1, in der afrikanischen Pechblende 101.5, also innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler übereinstimmend. Ganz anders liegt die Sache beim Autunit, einem Calcium-Uranylphosphat von der Formel $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Von den unter 4. und 6. aufgeführten Erzen hatten wir nur je ein kleines, aber sehr reines Stück zur Verfügung. In ersterem fanden wir das Verhältnis von Radium zu Uran 27.7, in letzterem 60.7. Den Portugiesischen Autunit hatten wir in größeren Mengen zur Verfügung. Er bildete kleine gelbe Kryställchen, die in viel Gangart eingebettet waren. Die einzelnen Stücke zeigten ganz verschiedene Verhältnisse zwischen Radium und Uran. 5 Proben lieferten folgende Werte: 20.7, 24.9, 38.6, 41.7, 68.0.

Danach enthält also der Autunit regelmäßig nur einen Teil der theoretischen Gleichgewichtsmenge an Radium. Nun ist dieses Mineral aber auch dadurch schon aufgefallen, daß es, wie W. Marckwald und B. Keetmann²⁾ zuerst zeigten, im Gegensatz zu anderen Uranerzen keine nachweisbaren Mengen von Blei enthält, und daß es, wie Soddy³⁾ kürzlich berichtete, sehr wenig Helium enthält. Es lag

¹⁾ W. Marckwald, Zentralbl. f. Min. 1906, 761; Thiel-Festschrift, Berlin 1909, 423.

²⁾ B. 41, 50 [1908]. ³⁾ Le Radium, 7. Oktober 1910.

daher die Annahme nahe, daß dieses Mineral so jung ist, daß die Bildung der Zerfallsprodukte des Urans erst unvollkommen erfolgt ist. Soddy berechnet aus dem Heliumgehalt eines von ihm untersuchten Krystals ein Alter von nur 30 Jahren, unter der Voraussetzung, daß das Helium völlig okkludiert geblieben ist. Da nun aber der Radiumgehalt immerhin auf ein Alter von vielen Jahrtausenden hinweisen würde, so nimmt er an, daß dieser Radiumgehalt gar nicht von einem Zerfall des im Krystall enthaltenen Urans herrührt, sondern von außen hereingetragen ist und sich dem Calciumdoppelposphat isomorph beigemischt hat.

Die Annahme, daß sich Mineralien dieser Art in Zeitläufen von weniger als einigen Jahrtausenden bilden sollten, war uns nicht sehr wahrscheinlich. Man konnte auch noch an eine andere Erklärung denken, daß nämlich das Mineral zwar ein viel höheres Alter hat, als selbst seinem Radiumgehalt entsprechen würde, daß aber infolge des lockereren Gefüges dieses Minerals gegenüber den sehr dichten Oxyden, wie sie die Pechblenden und der Thorianit darstellen, nicht nur die Okklusion des Heliums eine sehr unvollkommene ist, sondern auch das Radium und eventl. das Blei durch Wasser teilweise ausgelaugt ist. Dadurch würde sich auch die Tatsache genügend erklären, daß das Mineral an einem und demselben Fundort einen so wechselnden Radiumgehalt zeigt.

Dieser Frage sind wir durch eine Untersuchung des Ioniumgehalts der Erze näher getreten. War die Annahme Soddys zutreffend, so mußte der Autunit fast frei von Ionium sein; entsprach der Ioniumgehalt dem Radiumgehalt, so mußte dem Mineral ein Alter von vielen Jahrtausenden zugeschrieben werden; war endlich der Ioniumgehalt relativ höher als der Radiumgehalt, so war damit unsere Auslaughypothese bestätigt.

Die Bestimmung des Ioniums läßt sich nicht annähernd mit der Genauigkeit der Radiumbestimmungen durchführen. Immerhin gelang es uns dadurch, daß wir das Ionium aus den Lösungen der Erze nach Marckwald und Keetmann¹⁾ unter Zusatz von ein wenig Cer mit Flußsäure fällten, den Niederschlag mit Bisulfat aufschlossen, die Oxyde mit Ammoniak fällten und schließlich diese in Salzsäure lösten, eine Lösung zu erzielen, die frei von anderen radioaktiven Stoffen neben Ionium nur andere Erden enthielt. Die Lösung wurde verdampft und der Rückstand in äußerst dünner Schicht am Elektroskop geprüft. Versuche mit Joachimsthaler und afrikanischer Pechblende zeigten, daß man auf diese Weise den Ioniumgehalt ziemlich

¹⁾ a. a. O.

proportional dem Urangehalt fand. Die Einzelbeobachtungen weichen vom Mittel um höchstens 5 % ab.

Setzt man nun das Verhältnis von Ionium zu Uran in diesen Erzen gleich 100, so findet man für die verschiedenen Autunitproben Werte, die nur zwischen 76 und 93 liegen, d. h. der relative Ioniumgehalt ist zwar merklich geringer im Autunit, aber viel gleichmäßiger in den verschiedenen Proben, als der Radiumgehalt und vor allem durchweg relativ viel höher. Da das Ionium eine mittlere Lebensdauer von sicher nicht unter 30 000 Jahren haben dürfte, so muß also für den Autunit mindestens ein Alter von hunderttausend Jahren angenommen werden.

Der Carnotit, ein Kalium-uranyl-vanadat, gleicht in der Art seines Vorkommens dem Autunit. Wir haben bisher nur 2 Proben dieses Erzes untersucht und fanden in der einen 92, in der anderen nur 72 % des theoretischen Radiumgehalts. Auch Blei war nicht sicher nachweisbar. Daß letzteres leichter als Radium ausgelaugt zu werden scheint, läßt sich durch die größere Löslichkeit seiner Salze unschwer erklären.

Dafür und für unsere Anschauungen überhaupt lieferte eine Untersuchung des Rutherfordins, Uranylcarbonat UO_2CO_3 , eine weitere Bestätigung. Dieses Mineral ist, wie W. Marckwald gezeigt hat, aus der krystallisierten, ostafrikanischen Pechblende unter Pseudomorphose entstanden. Durch Vergleich der γ -Strahlung eines größeren Krystalls, der übrigens stets einen kleineren oder größeren Kern von unveränderter Pechblende enthält, mit der Strahlung eines Pechblendekrystalls von ähnlichem Gewicht kann man feststellen, daß in dem Rutherfordin sich Radium und Uran im theoretischen Verhältnis befinden. Schabt man nun aber von einem Rutherfordinstück die oberflächlichen Teile ab, oder untersucht man ein Specimen, in dem die Umbildung der Pechblende überhaupt nur an der Oberfläche erfolgt ist, so findet man hier das Verhältnis von Radium zu Uran viel niedriger. Wir fanden in zwei Versuchen 86.8 und 83.5 %.

Noch viel deutlicher aber tritt der Auslauge-Prozeß beim Blei-gehalt hervor und geht hier auch in die Tiefe der Masse. Denn Rutherfordinproben, deren Pechblendekern regelmäßig 7.1—7.5 % Bleioxyd enthält, zeigen nur einen Bleioxydgehalt von 1.0—1.3 %.

Für die Überlassung wertvoller Mineralproben sind wir den HHrn. Prof. Lacroix in Paris, Dr. O. Hauser und Dr. Heidenreich jun. in Berlin zu bestem Danke verpflichtet.