

Über das ThX und die induzierte Thoraktivität¹

von

Dr. F. v. Lerch.

Aus dem II. physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien.

(Mit 4 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1905.)

Die Rutherford'sche Theorie der Radioaktivität, nach welcher die radioaktiven Erscheinungen von einer Umwandlung der Atome begleitet sind, nahm ihren Ursprung von einer Untersuchung des Thoriums.² Das aus einer Lösung mit Ammoniak gefällte Thorium zeigte eine geschwächte Aktivität und nur spurenweise Emanationsabgabe, während sich im eingedampften Filtrat ein intensiv aktiver Körper — das ThX — vorfand, der stark emanierte. Die Aktivität des frisch gefällten Thoriums stieg mit der Zeit an, während das ThX seine Aktivität verlor. Beide Prozesse ließen sich gut durch eine e -Funktion darstellen, bei der die Exponentialkonstante die gleiche war.

Die scheinbar konstante Aktivität des Thoriums besteht also in einem dynamischen Gleichgewichte zwischen vergehendem und sich bildendem ThX. Aus dem ThX bildet sich die Emanation, aus dieser die induzierte Aktivität. Dabei zeigen

¹ Vergl. Akademischer Anzeiger, VII, 1905.

² E. Rutherford und Soddy, Phil. Mag. Sept. und Nov. 1902.

diese sich aus einander bildenden Körper untereinander gänzlich verschiedene Eigenschaften, wie von Rutherford näher ausgeführt wurde. Das Thorium ist ein Metall, wird aus Lösungen mit Ammoniak gefällt, das ThX bleibt in Lösung, ist also chemisch verschieden vom Thorium, die Emanation verhält sich wie ein Gas, die induzierte Aktivität wie ein fester Körper, der sich nur in starken Säuren in beträchtlicher Weise löst.

Im folgenden ist nun das elektrochemische Verhalten des ThX, besonders bezüglich seiner Unterschiede gegenüber der induzierten Aktivität, näher untersucht. Lösungen von ThX oder Thorium werden neben der Emanation auch noch induzierte Aktivität gelöst enthalten. Es scheint daher von einiger Wichtigkeit für die Übersichtlichkeit der Resultate, vor der Untersuchung von ThX-Lösungen zuerst getrennt Lösungen zu untersuchen, die nur induzierte Aktivität enthalten,¹ um dann in komplizierteren Fällen eine Entscheidung treffen zu können, ob das Beobachtete auf eine Wirkung des ThX oder der induzierten Aktivität zurückzuführen ist. Wenn wir z. B. durch Elektrolyse von Thoriumlösungen aktive Substanzen erhalten, die schneller abklingen wie die gewöhnliche induzierte Thoriumaktivität, so ist es nicht unbedingt zwingend, aus diesen Versuchen auf eine zusammengesetzte Natur der induzierten Aktivität zu schließen. Es wäre immerhin möglich, diese schnell abklingenden Aktivitäten für ein direktes Zerfallprodukt des Thoriums, analog ThX, zu halten und nicht in Glieder nach dem Zerfall der Emanation einzureihen. Treten diese unregelmäßig abklingenden Aktivitäten bei Elektrolyse von Induktionslösungen auf, so können wir obigen Schluß ziehen, weil wir in diesem Falle kein Thorium, kein ThX, keine Emanation in Lösung haben.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen gleich der in der früheren Arbeit² benützten. Das aktive Präparat wurde in eine Kapsel gelegt, deren Boden mit einer Akkumulatoren-batterie auf 160 bis 320 Volt geladen war. Der isolierte Deckel

¹ Drude's Ann., Bd. 12, p. 745, 1903.

² L. c. p. 746.

war mit dem Quadranten eines Dolezalek-Elektrometers mit Bernsteinisolierung leitend verbunden, die Nadel mit einer Zambonisäule. 1 Volt gab zirka 700 Striche Ausschlag. Bei ThX-Präparaten wurde wegen der Emanationsentwicklung die Aktivität sofort nach Hineinlegen bestimmt.

Versuche mit ThX-Lösungen.

Die Trennung des ThX vom Thorium geschah nach den Angaben von Rutherford und Soddy. Aus einer Lösung von zirka 100 g Thoriumnitrat (Kahlbaum) wurde das Thorium mit Ammoniak gefällt, das Filtrat eingedampft, die Ammonsalze durch schwaches Glühen verjagt und der aktive Rest mit Salzsäure aufgenommen. Das ausgefällte Thoriumhydroxyd wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und stehen gelassen. Nach einigen Tagen fand sich im Filtrat nach neuerlicher Fällung des Thoriums mit Ammoniak wieder genügend ThX vor, um für weitere Versuche verwendet zu werden. Dieser Prozeß wurde öfters wiederholt.

Ein Teil der auf obige Weise bereiteten ThX-Lösung, auf einem Kupferschälchen verdampft, zeigte folgenden Aktivitätsabfall (in den Tabellen bedeutet A die Aktivität, gemessen durch die Geschwindigkeit, mit der sich der Quadrant auflud).

ThX-Lösung, auf einem Kupferschälchen verdampft.

I.¹

Stunden	log A
0·0	2·85
22·2	2·88
46·3	2·78
72·0	2·72
95·5	2·64
123·5	2·54
172·6	2·37

¹ Die römischen Zahlen beziehen sich auf die gezeichneten Kurven in Tafel II.

Stunden	log A
218·9	2·19
267·1	2·03
286·8	1·96
335·6	1·79
383·6	1·61
506·8	1·21
550·0	1·09
621·5	0·84
692·4	0·62

Zuerst erfolgt, wie es von Rutherford beschrieben, ein Anstieg der Aktivität, der in einer Induktion des Präparates auf sich selbst beruht; die neu sich bildende induzierte Aktivität überwiegt zuerst die Abnahme der Aktivität des ThX. Im weiteren Verlaufe geht die Kurve in eine e -Funktion über:

$$J_t = J_0 e^{-\lambda t},$$

wobei $\lambda = 2 \cdot 207 \times 10^{-6} (\text{sec}^{-1})$ und τ die Zeit, in welcher die Aktivität auf die Hälfte sinkt, 3·637 Tage beträgt.¹

Magnesium, Eisen, Zink amalgamiert oder nicht amalgamiert, Nickel, Blei, Kupfer, Aluminium in salzsaure ThX-Lösung getaucht, wurden sämtlich aktiv. Wie jedoch ihr Abklingen zeigte, hatte kein Metall ThX ausgefällt. AgBi wurde nur sehr schwach aktiv. Pd, Pt, platinert oder blank, zeigten kaum eine Spur von Aktivität.

Sämtliche Metalle verhielten sich gerade so, als ob sie in Lösungen getaucht wären, die nur induzierte Aktivität enthielten (man stellt solche Lösungen her, indem man von mit Thorium auf gewöhnliche Weise induzierten Platinblechen einen Teil der Aktivität mit HCl fortlöst).

Es traten dabei wieder jene Unregelmäßigkeiten im ersten Teile der Abklingungskurve auf, wie sie für Induktionslösungen

¹ Nach Messungen des Verfassers.

schon früher beobachtet wurden (vergl. weiter unten). Auch durch Elektrolyse erhält man aus saurer ThX-Lösung nur induzierte Aktivität, nur in manchen Fällen — und da beim Wiederholen auch nicht sicher — z. B. bei Verwendung von einer platinieren Platinkathode in schwefelsaurer Lösung, eine Spur von ThX. In ihrem letzten Teile scheinen dann die Kurven langsamer abzufallen. Auch an einer Quecksilberkathode scheidet sich kein ThX ab. Durch Schütteln des als Kathode benützten Hg-Tropfens mit Salzsäure bekommt man zwar nach Eindampfen einen aktiven Rückstand, der jedoch in 10·6 Stunden auf die Hälfte sinkt. Nachfolgend einige Beispiele.

Nicht amalgamiertes Zn, 2 Stunden in salzsaurer
ThX-Lösung.

1.¹

Stunden	log A
0·0	2·29
21·2	1·70
24·9	1·61
44·6	1·00
75·8	0·15

Mg, 4 Stunden in ganz schwach saurer ThX-Lösung.

2.

Stunden	log A
0·0	2·06
1·5	2·04
5·4	1·93
20·1	1·50
24·6	1·39
28·6	1·22
44·6	0·86
50·6	0·65
67·9	0·22

¹ Dieser Index bezieht sich auf die gezeichneten Kurven in Tafel I.

Al durch 4 Stunden in salzsaurer ThX-Lösung.

3.

Stunden	log A
0·0	2·49
1·7	2·41
5·6	2·35
20·2	1·95
24·8	1·82
28·6	1·65
44·5	1·26
51·1	1·04
68·3	0·57
74·7	0·40

Pb durch 18 $\frac{1}{2}$ Stunden in salzsaurer ThX-Lösung.

4.

Stunden	log A
0·0	2·23
4·4	1·78
7·9	1·63
23·7	1·14
28·6	1·05
48·6	0·43

Elektrolyse mit zirka $0\cdot002 \frac{A}{mm^2}$, 2 Stunden lang von salzsaurer ThX-Lösung. Die Hg-Kathode mit HCl ausgelaugt. Die aktive HCl, auf einem Kupferschälchen verdampft, gibt folgenden Abfall:

5.

Stunden	log A
0·0	2·62
5·7	2·45
27·3	1·83
46·9	1·33
51·5	1·09
70·7	0·60

Ni-Draht durch 4 Stunden in salzsaurer ThX-Lösung.

Stunden	log A
0·0	2·27
1·0	1·99
2·1	1·67
2·9	1·43
4·2	1·05

Elektrolyse von salzsaurer ThX-Lösung mit 0·3 A,
 $\frac{1}{2}$ Stunde lang plattinierte Pt-Kathode.

Stunden	log A
0·0	2·87
17·2	2·42
19·1	2·37
20·1	2·35
22·7	2·27
24·0	2·25
41·2	1·81
43·5	1·72
47·2	1·63
67·2	1·18
74·1	0·99
88·2	0·56
93·5	0·51

Elektrolyse von salzsaurer ThX-Lösung mit 0·5 A,
 $3\frac{1}{2}$ Stunden lang blanke Pt-Kathode.

6.

Stunden	log A
0·0	3·02
1·7	2·90
5·3	2·72
20·2	2·26
24·7	2·20
28·8	2·06
45·0	1·57
50·7	1·38
67·6	0·95
74·5	0·71

Das ThX zeigt sich also von der induzierten Aktivität gänzlich verschieden, indem es durch Metalle und Elektrolyse aus saurer Lösung nicht ausgefällt werden kann. Nach diesen Versuchen scheint es elektrochemisch unedler zu sein.

Werden jedoch die in Lösung gegangenen Metalle gefällt, so zeigen die Niederschläge den ThX-Abfall. Ebenso sank die Aktivität von Baryum, das einer ThX-Lösung zugefügt und mit H_2SO_4 gefällt war, in 3·637 Tagen auf die Hälfte. Das mit NH_3 gefällte Bi hatte größtenteils nur induzierte Aktivität mit ausgefällt, Eisen mit NH_3 gefällt, reichlich ThX, was um so bemerkenswerter ist, als durch eine Fällung mit Ammoniak das ThX vom Thorium getrennt wird.

Das in Lösung gegangene und mit NH_3 gefällte Bi.

II.

Stunden	log A
0·0	2·55
1·5	2·46
18·4	2·08
23·1	1·86
42·5	1·48
47·0	1·42
66·3	1·13
70·0	1·04
112·9	0·85
151·6	0·60

Das Filtrat vom Bi.

III.

Stunden	log A
0·0	2·47
18·1	2·32
66·6	2·18
114·5	2·01
191·1	1·68
257·6	1·53
287·8	1·37
304·8	1·34
329·1	1·26
378·5	1·09

Das in Lösung gegangene Kupfer mit KOH gefällt.

IV.

Stunden	log A
0·0	2·80
5·7	2·65
28·0	2·60
71·5	2·46
118·3	2·30
172·7	2·12
214·8	1·91
292·1	1·65
333·6	1·54
382·6	1·39
454·3	1·12
532·3	0·90

Das in Lösung gegangene Eisen mit NH_3 gefällt.

Stunden	log A
0·0	2·42
1·5	2·43
23·5	2·40
67·0	2·10
114·9	1·85
168·3	1·66
200·0	1·56
287·5	1·22
329·2	1·30
378·3	0·94
450·0	0·73

Ba aus einer ThX-Lösung mit H_2SO_4 gefällt.

Stunden	log A
0·0	2·58
4·4	2·60
19·0	2·55
42·7	2·45
70·5	2·33
120·0	2·16
166·1	1·96
115·3	1·81
239·8	1·71
285·9	1·57
309·0	1·46
448·0	0·99
478·8	0·91
498·4	0·80
616·1	0·46
808·5	0·70—1

Das in Lösung gegangene Mg als Phosphat gefällt.

V.

Stunden	log A
0·0	2·40
0·9	2·40
3·8	2·35
41·0	2·28
67·2	2·23
119·3	2·06
190·1	1·80
239·6	1·65
286·0	1·47
333·9	1·32
356·7	1·23
448·3	0·95
496·4	0·77
543·1	0·61
569·7	0·49
613·5	0·43

Aus alkalischer Lösung gelingt es dagegen leicht, elektrolytische Niederschläge zu erhalten, die in 3·637 Tagen auf die Hälfte sinken. Sowohl durch direkte Elektrolyse wie durch Metalle kann ThX ausgefällt werden, einerlei ob die Lösung mit KOH oder NH_3 alkalisch gemacht wurde.¹ Fe, Zn, Mg, Ni, Pb, Cu, Ag ergaben untereinander folgende relative Werte ihrer Aktivität, nachdem sie unter gleichen Umständen durch zirka 11 Stunden in mit KOH versetzter ThX-Lösung gestanden waren. (Das ThX war diesmal nach Verjagen der Ammonsalze mit HNO_3 aufgenommen worden.)

$$\begin{aligned} \text{Fe} : \text{Zn} : \text{amalg. Zn} : \text{Mg} : \text{Ni} : \text{Pb} : \text{Cu} : \text{Ag} &= \\ &= 1 : 0\cdot86 : 0\cdot32 : 0\cdot15 : 0\cdot099 : 0\cdot094 : 0\cdot015 : 0\cdot016. \end{aligned}$$

Mg 17 Stunden in ThX-Lösung+KOH.

Stunden	log A
0·0	2·06
1·2	1·95
3·7	1·91
7·8	1·87
24·2	1·80
48·2	1·73
75·8	1·62
119·4	1·47
167·1	1·33
206·0	1·15
265·7	0·96
313·0	0·81

¹ Vergl. Tafel II.

Ni 18 Stunden in ThX-Lösung+NH₃.

VI.

Stunden	log A
0·0	1·96
4·3	1·92
30·3	1·62
53·5	1·44
120·7	1·19
167·5	0·97
197·0	0·86

Fe durch 19 Stunden in ThX-Lösung mit NH₃.

VII.

Stunden	log A
0·0	2·59
4·6	2·58
27·7	2·48
101·2	2·24
118·4	2·17
150·5	2·04
198·5	1·88
213·9	1·81
263·8	1·63
290·2	1·57
309·9	1·50
364·1	1·32
387·9	1·24
434·7	1·04
485·1	0·90
531·8	0·72

Pb durch 19 Stunden in ThX-Lösung mit NH_3 .

VIII.

Stunden	log A
0·0	2·88
4·6	2·88
28·4	2·77
119·3	2·45
151·1	2·33
199·3	2·15
219·9	2·10
266·4	1·92
287·8	1·87
365·1	1·58
388·4	1·52
436·2	1·35
485·4	1·17
527·7	1·03

Amalgamiertes Zn 17 Stunden in ThX-Lösung+KOH.

IX.

Stunden	log A
0·0	1·99
1·7	1·94
4·7	1·83
8·4	1·72
24·6	1·24
28·5	1·14
31·1	1·11
47·7	0·73
52·3	0·64
71·8	0·28

Al 19 Stunden in ThX-Lösung+NH₃.

Stunden	log A
0·0	2·42
4·6	2·40
27·7	2·28
101·1	2·03
118·1	1·94
150·6	1·83
198·2	1·67
218·9	1·57
263·5	1·44
289·8	1·35
315·6	1·27
363·5	1·10
429·8	0·86
478·5	0·76

Nichtamalgamiertes Zn 17 Stunden in ThX-Lösung+
+KOH.

Stunden	log A
0·0	2·74
2·4	2·76
5·5	2·73
26·1	2·64
49·2	2·55
77·4	2·44
126·8	2·29
172·9	2·11
221·1	1·95
240·9	1·87
290·0	1·71
342·7	1·51
457·5	1·12
487·5	1·05
504·9	0·96
552·0	0·85
577·5	0·76

Platiniertes Pt 18 Stunden in ThX-Lösung+KOH.

Stunden	log A
0·0	2·56
1·3	2·55
5·6	2·54
23·6	2·42
47·9	2·31
121·4	2·03
152·4	1·92
194·2	1·79
218·2	1·71
269·3	1·54
289·3	1·48
366·9	1·23
390·9	1·13
454·7	0·92
504·0	0·69
528·5	0·67

Elektrolyse von ThX-Lösung+KOH, amalgamierte
Zn-Kathode, $1\frac{1}{2}$ Stunden 0·03 A.

Stunden	log A
0·0	2·66
20·9	2·54
48·7	2·46
98·3	2·31
144·5	2·16
193·7	1·98
219·1	1·87
265·1	1·72
427·0	1·12
481·1	0·92

Elektrolyse von ThX-Lösung + KOH, Kupferanode,
5 Stunden mit 0·005 A.

X.

Stunden	log A
0·0	3·18
18·1	3·08
47·6	2·98
97·3	2·80
143·7	2·63
218·0	2·35
264·8	2·21
312·9	2·02
425·9	1·63
469·3	1·48
527·7	1·33

Elektrolyse von ThX-Lösung + KOH mit 0·01 A., 1 Stunde lang. Der als Kathode benützte Hg-Tropfen mit HCl ausgelaugt. Abfall der eingedampften HCl.

Stunden	log A
0·0	2·49
3·4	2·50
18·0	2·49
41·9	2·44
69·6	2·33
119·2	2·19
165·4	2·02
214·6	1·83
239·1	1·76
285·3	1·60
308·7	1·50
447·6	1·04
478·2	0·97
497·9	0·88
616·1	0·51
808·2	0·84—1

Elektrolyse von ThX-Lösung+KOH mit 0·1 A., 1 Stunde lang, platinierete Pt-Kathode.

XI.

Stunden	log A
0·0	3·26
5·6	3·26
17·1	3·26
43·7	3·19
71·5	3·10
121·6	2·95
168·0	2·77
217·4	2·60
242·9	2·52
284·2	2·39
337·0	2·19
451·3	1·82
480·8	1·72
499·2	1·62
546·8	1·50
571·9	1·44

Es zeigt sich auch hier, wie bei der elektrolytischen Abscheidung der induzierten Aktivität, daß neben dem Potential Lösung|Elektrolyt auch noch die Oberflächenbeschaffenheit eine große Rolle spielt. Nichtamalgamiertes Zn fällt aus alkalischer Lösung ThX aus, frisch amalgamiertes Zink zum größten Teile nur induzierte Aktivität, die auch nach diesen Versuchen leichter ausfällbar und daher edler als das ThX erscheint.

Platinieretes Platin wurde auch aktiv, blankes Platin, das nur eine Spur aufwies, zirka 2000mal schwächer. Vielleicht verschiebt eine Spur mitabgeschiedenen Bleies von der Platinierung oder eine geringe Menge eines in Lösung vorhandenen Reduktionsmittels — infolge einer Beladung des Platins mit Wasserstoff — die Stellung des Platins so weit in der Spannungsreihe, daß sich ThX abscheiden kann. Sonst müßte man

an einen analogen Vorgang denken wie bei der Aktivierung von Pd und Pt in Radioblei und Wismuthpoloniumlösung.¹

Wie auch zu erwarten, gibt das abgeschiedene metallische ThX Emanation ab und hat daher die Eigenschaft, zu aktivieren. Der Abfall der mit metallischem ThX aktivierten Bleche war natürlich der normale für die induzierte Thoraktivität.

Die Anode wurde bei den elektrolytischen Versuchen nur sehr schwach aktiv, wenn man blankes Platin verwendete, beträchtlich, wenn man das Anion band (vergl. X, Taf. II). Die geringe Aktivität im ersten Falle rührt vielleicht von einer geringen Bindung oder Okklusion des Sauerstoffes her.

In einigen Fällen, sowohl bei den Metallniederschlägen aus ThX-Lösung als auch bei metallischem ThX schienen sich die Kurven asymptotisch einem Grenzwerte zu nähern, der in einem Falle nach einem Monate sogar etwas anstieg. Doch müssen hier noch weitere Versuche entscheiden, ob es sich nicht um eine Spur in Lösung gebliebenen Thors handelt.

Versuche mit Induktionslösungen.

Wie in einer früheren Arbeit² gezeigt wurde, kann man aus Induktionslösungen durch Elektrolyse an einer blanken Pt-Kathode oder durch Metallausfällung Aktivitäten erhalten, die ein schnelleres Abklingen zeigen, als es der gewöhnlichen Induktion entspricht. Die Zeit, in welcher diese Niederschläge auf die Hälfte sinken, variiert zwischen 1 und zirka 5 Stunden. Wie ich nun durch Verwendung von stark aktiven Lösungen und durch sorgfältiges Beobachten vieler Punkte fand, lassen sich die Abklingungskurven von Aktivitäten, die schneller als in 10·6 Stunden und langsamer als in 1 Stunde auf die Hälfte sinken, nicht durch eine e -Funktion darstellen, woraus man direkt auf eine zusammengesetzte Natur der vorliegenden Substanz schließen könnte.

¹ F. Giesel, Chem. Ber., 36, p. 729 (1903). — K. A. Hofmann, Wöflf, Chem. Ber., 36, p. 1040 (1903). — K. A. Hofmann, L. Gonder, V. Wöflf, Drud. Ann., Bd. 15, p. 615 (1904).

² L. c.

Ein in stark aktive salzsaure Induktionslösung hineingetauchter Ni-Draht wurde ziemlich stark aktiv und seine Aktivität hatte nach 1 Stunde nur den halben Wert. In diesem Falle war die Abnahme auch bestens durch eine e -Funktion dargestellt (vergl. auch Ni, das in salzsaurer ThX-Lösung gestanden), ebenso bei einer blanken Pt-Kathode ($2 \times 3 \text{ cm}$) nach einstündiger Elektrolyse mit 0.005 A . Der Einstundenabfall stimmt mit einer Angabe von Pegram,¹ der durch Elektrolyse von Thoriumsalzlösungen Aktivitäten erhalten hat, die in 1 Stunde auf den halben Wert fielen.

Geht man von genügend hohen Anfangswerten aus, so kann man für alle Aktivitäten, deren Abfall von einer e -Funktion abweicht, zum Schluß ein Übergehen in den normalen beobachten. Verlängert man nun die Kurven von ihrem letzten Ende von rückwärts nach vorn, als wenn der Abfall der normale gewesen, und nimmt die Differenzen mit den tatsächlich beobachteten, so erhält man Werte, die in 1 Stunde auf die Hälfte sinken. Man kann also die Aktivitäten, die schneller als in 10.6 und langsamer als in 1 Stunde auf die Hälfte fallen, als eine Superposition einer einstündigen und 10.6 stündigen auffassen. Nachfolgend einige Beispiele.

Salzsaure Induktionslösung mit 0.3 A , $\frac{1}{4}$ Stunde elektrolysiert. Blanke Platinkathode.

Stunden	Aktivität	
	berechnet	beobachtet
0.0	$66.0 + 167 = 233$	228
0.7	$63.3 + 104 = 167.3$	176
2.5	$56.1 + 29.3 = 85.4$	86.5
3.3	$53.2 + 17 = 70.2$	70
3.8	$51.4 + 12 = 63.4$	64
4.4	$49.0 + 8 = 57.0$	58
4.9	$48.0 + 5.6 = 53.6$	55
5.0	$47.7 + 5.3 = 53.0$	52
6.0	$44.6 + 2.6 = 47.2$	47.7
10.9	32.4	32.1
23.2	14.5	14.9

¹ G. B. Pegram, Phys. Review, p. 424, Dec. 1903.

Die Oberfläche von induziert aktivem Kupferblech,
mit HNO_3 abgelöst, das Kupfer dann mit KOH gefällt.
Der aktive Niederschlag.

Stunden	Aktivität	
	berechnet	beobachtet
0·0	$97 + 44 \cdot 2 = 141 \cdot 2$	142
0·1	$96 \cdot 6 + 41 \cdot 3 = 137 \cdot 9$	137
0·4	$94 \cdot 8 + 34 \cdot 0 = 128 \cdot 8$	127
0·9	$91 \cdot 7 + 24 = 115 \cdot 7$	117
1·65	$87 \cdot 6 + 14 \cdot 3 = 101 \cdot 9$	101
3·8	$75 \cdot 8 + 3 \cdot 2 = 79 \cdot 0$	80
4·5	$72 \cdot 8 + 2 \cdot 0 = 74 \cdot 8$	75
5·1	$69 \cdot 7 + 1 \cdot 3 = 71 \cdot 0$	70·5
5·7	$67 + 0 \cdot 9 = 67 \cdot 9$	66·8
6·5	64	61·8
7·2	60·4	61·4
12·1	43·8	43·4
23·7	20·7	23·3
24·7	19·5	19·5

Kupfer mit platinierterem Platin verbunden, 1 Stunde
in salzsaurer Induktionslösung. Das platierte Pt.

Stunden	Aktivität	
	berechnet	beobachtet
0·0	$48 \cdot 9 + 28 \cdot 3 = 77 \cdot 2$	77
0·5	$47 \cdot 6 + 20 \cdot 6 = 68 \cdot 2$	67·8
0·8	$46 \cdot 5 + 16 \cdot 7 = 63 \cdot 2$	64·1
2·7	$41 \cdot 2 + 4 \cdot 5 = 45 \cdot 7$	45·8
3·4	$39 \cdot 2 + 2 \cdot 7 = 41 \cdot 9$	41·2
4·6	$36 \cdot 3 + 1 \cdot 2 = 37 \cdot 5$	38·9
5·5	$34 \cdot 3 + 0 \cdot 7 = 35$	36·5
6·6	$31 \cdot 8 + 0 \cdot 3 = 32 \cdot 1$	32·4
7·3	$30 \cdot 3 + 0 \cdot 2 = 30 \cdot 5$	30·3
27·6	8·05	7·93
29·4	7·15	7·13
30·0	6·88	6·9

Blei 40 Minuten in salzsaurer Induktionslösung.

Stunden	Aktivität			beobachtet
	berechnet			
0·0	256	+638	= 894	884
0·2	252	+558	= 810	810
0·4	249	+485	= 734	742
0·6	246	+426	= 672	692
0·65	245	+408	= 653	660
1·0	239	+320	= 559	561
1·05	238	+306	= 544	540
3·8	199	+ 46	= 245	244
4·1	195	+ 37·4	= 232·4	230
4·4	191	+ 30·3	= 221·3	220
5·1	182·5	+ 18·7	= 201·2	200
6·1	171	+ 9·3	= 180·3	180
6·7	164·5	+ 6·7	= 171·2	174
7·5	156	+ 3·5	= 159·5	161
10·4	129	+ 0·5	= 129·5	129
22·0	60·7			60·2
24·3	51·9			51·9
27·6	41·8			42·0

Die unter »berechnet« mitgeteilten Zahlen sind die Summe von in 10·6 Stunden und 1 Stunde auf den halben Wert sinkenden Aktivitäten. Die Übereinstimmung ist eine befriedigende.

Gleichgewichtsversuche zwischen ThX und den induzierten Aktivitäten.

Ein in aktive Lösung gebrachtes Metall wird eine Aktivität annehmen, die der der Lösung ungefähr proportional sein wird. Die Aktivität von eingetauchtem, nicht amalgamiertem Zn wird also, da es die gewöhnlich beobachtete 10·6 Stunden-Aktivität ausfällt, letzterer proportional sein. Lassen wir in

gleichen Teilen einer Induktionsvorratslösung zu verschiedenen Zeiten gleich lang nicht amalgamiertes Zn und beobachten die Abfallskurven der verschiedenen Proben, so werden sie sich aneinander anschließen und in ihrem weiteren Verlaufe decken. Da die Aktivität in Lösung gleich schnell abfällt, wird nicht amalgamiertes Zn, das 10·6 Stunden später in ein gleiches Volumen gebracht wird, nur die Hälfte der Aktivität annehmen.

Ni fällt, wie früher erörtert, eine in 1 Stunde auf die Hälfte sinkende Aktivität aus.¹ Ist diese unabhängig von der in 10·6 Stunden abklingenden, so müßte sich, wenn wir obige Versuche statt mit Zn mit Ni wiederholen, ein analoges Verhalten zeigen. Das 1 Stunde später eingetauchte Ni dürfte nur halb so aktiv werden. Die Versuche gaben ein anderes Resultat. Die Anfangswerte gleich nach Herausnehmen waren proportional der in Lösung vorhandenen Menge der 10·6 Stunden-Aktivität. Die Verbindungslinie der Anfangswerte gibt also die Abfallkurve der 10·6 Stunden-Aktivität.

Die Versuche verliefen im Detail folgendermaßen: In immer je 5 *cm*³ einer Vorratslösung von induzierter Aktivität wurde zuerst durch $\frac{3}{4}$ Stunden ein 10 *cm* langer Ni-Draht gelassen, dann durch 5 Minuten ein nicht amalgamiertes Zn-Blech (2×2 *cm*). Die Zeit ist von der Herausnahme des ersten Ni-Drahtes an gerechnet. Die Oberflächenbeschaffenheit der Zn-Bleche wurde durch früheres Abätzen mit HCl möglichst gleich gemacht. Die zusammengehörigen Zahlen für Ni und Zn sind in eine Tabelle nebeneinander geschrieben, die hintereinander angestellten Versuche mit α , β , γ , δ , ϵ , ζ bezeichnet.²

¹ Das Potential Ni/Elektrolyt würde zur Abscheidung der 10·6 Stunden-Aktivität schon genügen; wegen der besonderen Oberflächenbeschaffenheit (Überspannung) des hier benützten Ni-Drahtes scheidet sich bloß die edlere, in 1 Stunde auf die Hälfte fallende Aktivität ab. Wird eine salzsaure Induktionslösung in drei gleiche Teile geteilt und durch 10 Stunden im ersten Ni, im zweiten platinieren Pt und im dritten platinieren Pt mit Ni metallisch verbunden gelassen, so hat das Ni im ersten Teile nur 1 Stunden-Aktivität ausgefällt, das platinieren Pt im zweiten Teil ist inaktiv geblieben, während das mit Ni verbundene platinieren Pt zirka $5\frac{1}{2}$ mal so aktiv geworden ist wie das Ni im ersten Teil und den normalen 10·6 Stunden-Abfall zeigt.

² Vergl. Tafel III.

α

Stunden	log A für Ni	Stunden	log A für Zn
0·0	1·45	0·2	2·25
0·25	1·41	0·9	2·27
0·8	1·21	3·8	2·26
1·35	1·12	4·9	2·24
4·0	0·26	6·0	2·21
		23·1	1·76
		25·05	1·70
		29·8	1·55

 β

Stunden	log A für Ni	Stunden	log A für Zn
4·4	1·63	4·5	2·18
4·7	1·54	5·0	2·19
5·2	1·36	6·8	2·16
5·9	1·20	10·7	2·10
6·4	1·05	23·15	1·80
7·6	0·65	29·8	1·60

 γ

Stunden	log A für Ni	Stunden	log A für Zn
5·5	1·59	5·7	2·13
5·6	1·53	6·9	2·17
6·4	1·28	10·6	2·16
6·7	1·19	23·2	1·85
7·5	0·97	29·7	1·64
10·3	0·15		

δ

Stunden	log A für Ni	Stunden	log A für Zn
9·6	1·45	9·7	2·05
10·3	1·16	10·6	2·05
10·5	1·12	23·0	1·76
11·0	0·94	29·7	1·58

 ε

Stunden	log A für Ni	Stunden	log A für Zn
23·6	1·06	23·75	1·77
24·3	0·83	25·0	1·77
24·9	0·58	29·6	1·65
25·5	0·45		

 ζ

Stunden	log A für Ni	Stunden	log A für Zn
28·3	0·87	28·5	1·59
28·4	0·79	29·5	1·60
29·1	0·55		

Zuerst erfolgt ein Anstieg für die Verbindungslinie der Ni-Aktivitäten, vermutlich weil sich bei Herstellung der Lösung die 10·6 Stunden-Aktivität besser löst als die von Ni ausgefallte 1 Stunden-Aktivität. Bald tritt jedoch ein Gleichgewicht ein, woraus wir schließen können, daß die schnell abklingende Aktivität von der langsam abfallenden nachgeliefert, also ein Zersetzungsprodukt letzterer ist.

Wie mir nach Abschluß dieser Versuche bekannt wurde, ist Rutherford¹ vor einiger Zeit auf anderem Wege zum gleichen Schlusse gekommen. Die Aktivität von Körpern, die nur kurze Zeit der Thoriumemanation ausgesetzt waren, steigt zuerst an, um dann nach Erreichung eines Maximums den gewöhnlichen Abfall zu zeigen. Rutherford berechnet aus der Zeit, in welcher dieses Maximum erreicht wird, daß sich aus einer strahlenlosen, in 11 Stunden auf die Hälfte sinkenden Aktivität Thorium *A* eine α -, β - und γ -Strahlen aussendende Aktivität Thorium *B* bildet, die in 55 Minuten auf die Hälfte sinkt.²

Die vorliegenden Versuche sagen nichts aus über die Strahlenlosigkeit des Thorium *A*. Die gemessenen, durch Zn ausgefällten Aktivitäten hätten wir dann als Thorium *A* mit einer im Gleichgewichte befindlichen Menge Thorium *B* anzusehen.

Für ThX-Lösungen lassen sich ähnliche Untersuchungen anstellen. Zn fällt aus salzsaurer ThX-Lösung kein ThX aus, sondern nur induzierte Aktivität. Ni wieder nur Thorium *B*. Die Anfangsaktivitäten beider geben wieder ein Maß der Aktivität, die sie ausfällen.

In immer je 5 cm^3 einer größeren Menge salzsaurer ThX-Lösung wurde zuerst ein 10 cm langer Ni-Draht durch 1 Stunde gelassen, dann durch 5 Minuten ein Stück nicht amalgamiertes Zn, $\frac{1}{2}$ cm^3 der ThX-Lösung wurde endlich auf einem Kupferschälchen verdampft. Ein im wesentlichen gleiches Resultat hätte man erhalten, wenn man statt der Ni-Ausfällung eine blanke Platinelektrode mit ganz geringer Stromdichte (zirka 0·0008 A./ cm^2), statt des Zn eine platinierete Platinkathode mit höherer Stromdichte untersucht hätte und endlich, statt einen Teil einzudampfen, die Lösung alkalisch gemacht und durch

¹ Rutherford, Phil. Trans. Roy. Soc. London, Series A, vol. 204, 169 bis 219. An dieser Stelle (p. 187) spricht Rutherford die Vermutung aus, daß es sich bei Aktivitäten, die in zirka 1 bis 5 Stunden auf die Hälfte sinken, um eine Superposition von Thorium *A* und Thorium *B* handelt, was auch aus den oben mitgeteilten Versuchen folgt.

² Vergl. auch die ausführliche Arbeit Miss H. Brooks, Phil. Mag. Sept. 1904.

Fe, Zn oder durch Elektrolyse an einer platinieren Platin-kathode einen Teil des ThX ausgefällt hätte.

Die drei zusammengehörigen Reihen für Ni, Zn und das eingedampfte ThX sind nebeneinander in eine Tabelle geschrieben. Die griechischen Buchstaben bedeuten wieder die aufeinanderfolgenden Versuche.¹

α

Stunden	log A für Ni	Stunden	log A für Zn
0·0	1·77	0·1	2·18
0·4	1·65	0·9	2·35
0·8	1·54	16·7	2·07
		17·1	2·04
		23·35	1·90
		41·0	1·36
		45·8	1·23
		48·0	1·20
		64·1	0·70

β

Stunden	log A für Ni	Stunden	log A für Zn	Stunden	log A für ThX
17·25	2·36	17·3	2·79	17·6	2·98
17·8	2·21	17·9	2·85	24·1	2·99
18·3	2·05	18·35	2·86	42·5	3·01
19·9	1·57	20·0	2·86	48·4	3·00
20·15	1·53	23·3	2·78	65·8	2·93
23·1	0·68	40·7	2·30	119·0	2·78
		45·9	2·16	142·5	2·68
		47·9	2·12	237·1	2·36
		64·0	1·62	285·8	2·19
		69·2	1·46	333·1	2·03
		70·8	1·44	378·0	1·88
		90·6	0·87	408·8	1·77

¹ Vergl. Tafel IV.

γ

Stunden	log A für Ni	Stunden	log A für Zn	Stunden	log A für ThX
41·7	2·40	41·9	2·77	42·7	2·98
41·95	2·33	42·5	2·81	48·3	2·97
42·45	2·16	45·1	2·81	65·8	2·94
42·65	2·08	47·9	2·75	119·1	2·81
42·95	2·01	63·9	2·27	142·5	2·72
45·0	1·89	66·6	2·19	237·1	2·39
45·7	1·22	69·3	2·11	289·8	2·22
46·0	1·11	70·9	2·06	333·0	2·07
46·4	1·03	90·3	1·54	357·8	1·98
47·3	0·73	113·0	0·88	408·8	1·81

 δ

Stunden	log A für Ni	Stunden	log A für Zn	Stunden	log A für ThX
64·9	2·37	65·1	2·65	65·7	2·92
65·5	2·19	66·5	2·68	71·0	2·92
66·2	1·98	68·2	2·67	90·9	2·93
66·4	1·89	70·8	2·61	119·2	2·83
68·0	1·45	113·5	1·50	237·2	2·42
68·5	1·29	118·7	1·36	285·9	2·22
69·3	1·06			333·0	2·08
70·25	0·80			377·9	1·94
70·45	0·74			408·7	1·82

ε

Stunden	log A für Ni	Stunden	log A für Zn	Stunden	log A für ThX
113·7	2·14	113·8	2·59	114·6	2·74
114·25	1·99	114·6	2·62	118·9	2·76
114·5	0·90	117·6	2·59	135·6	2·73
116·6	1·32	119·3	2·52	142·7	2·72
116·9	1·22	135·4	2·10	237·2	2·41
117·0	1·17	138·1	1·99	285·9	2·24
118·2	0·81	141·9	1·91	332·9	2·06
		160·1	1·38	357·9	2·00
				408·6	1·83

ζ

Stunden	log A für Ni	Stunden	log A für Zn	Stunden	log A für ThX
137·4	2·09	137·5	2·46		
137·7	2·02	138·3	2·49		
138·0	1·90	141·0	2·48		
138·45	1·78	142·9	2·45		
140·75	1·13	160·0	1·92		
140·85	1·05				
141·3	0·90				
14·55	0·87				

η

Stunden	log A für Ni	Stunden	log A für Zn	Stunden	log A für ThX
237·5	1·66	237·5	2·02	238·0	2·30
237·9	1·54	238·2	2·04	263·3	2·29
238·6	1·30	238·7	2·06	286·3	2·20
239·2	1·16	262·4	1·46	329·3	2·06
		281·2	0·92	357·8	1·98
				408·2	1·81

§

Stunden	log A für Ni	Stunden	log A für Zn	Stunden	log A für ThX
263·0	1·60	263·1	1·88	263·6	2·25
263·05	1·57	263·8	1·91	285·5	2·24
263·5	1·48	280·8	1·51	286·4	2·24
263·8	1·37	285·5	1·37	408·4	1·81
		304·7	0·86		

t

Stunden	log A für Ni	Stunden	log A für Zn	Stunden	log A für ThX
281·4	1·60	281·7	1·96	282·5	2·21
281·45	1·56	282·5	1·97	287·5	2·21
282·0	1·38	285·0	1·95	305	2·20
282·4	1·28	287·4	1·87	329·1	2·12
282·7	1·16	304·0	1·45		

z

Stunden	log A für Ni	Stunden	log A für Zn	Stunden	log A für ThX
329·45	1·43	329·6	1·84	329·8	2·08
330·5	1·20	330·6	1·85	353·8	2·01
		332·8	1·77	357·8	1·97
		334·8	1·73	376·9	1·93
		352·7	1·22	408·5	1·84
		357·7	1·10		
		376·4	0·56		

λ

Stunden	$\log A$ für Ni	Stunden	$\log A$ für Zn	Stunden	$\log A$ für ThX
353·0	1·30	353·3	1·72	353·7	1·97
353·6	1·12	354·7	1·72	357·7	1·98
353·9	1·02	357·7	1·70	376·7	1·96
354·1	0·95	376·2	1·18	408·3	1·81
354·4	0·89	381·2	1·04		
354·5	0·81				

Hier liegen die Anfangsaktivitäten des Ni und Zn nicht auf der Abfallkurve für die induzierte Aktivität (Thorium *A*), sondern auf der des ThX. Zuerst erfolgt ein Anstieg, der nach der Rutherford'schen Erklärung des Anwachsens der Aktivität von frisch abgetrenntem ThX — durch eine Induktion auf sich selbst — zu erwarten war. Knapp nach Bereitung der ThX-Lösung ist eben weniger induzierte Aktivität vorhanden, als dem Gleichgewicht entspricht.

Die Rutherford'sche Umwandlungstheorie gibt die einfache und befriedigende Erklärung der Versuche. Die in Lösung vorhandene Menge Thorium *B* wird proportional sein der Menge Thorium *A*, letztere wieder der Menge ThX. Immerhin bemerkenswert ist es, daß diese auseinander entstehenden Körper elektrochemisch so verschieden sind, daß sie getrennt werden können. Für die temporär aktiven Stoffe des Thoriums (ThX, Thorium *A*, Thorium *B*) können wir sagen, daß sie elektrochemisch um so edler sind, je schneller ihre Aktivität abklingt.

Zusammenfassung der Resultate.

Aus saurer Lösung läßt sich durch Metalle und durch Elektrolyse kein ThX ausfällen, es scheidet sich nur induzierte Aktivität ab.

Aus alkalischer Lösung gelingt die ThX-Abscheidung. Aktive Niederschläge, die langsamer als in 1 Stunde und schneller als in 10·6 Stunden auf die Hälfte fallen, lassen sich durch eine Superposition einer in 1 Stunde (Thorium *B*) und einer in 10·6 Stunden (Thorium *A*) auf den halben Wert sinkenden Aktivität erklären.

Die Menge Thorium *B* in einer Lösung von induzierter Aktivität ist, wie direkte Abtrennung zeigte, proportional der Menge Thorium *A*. In einer ThX-Lösung ist die jeweilig vorhandene Menge Thorium *A* und Thorium *B* proportional der Menge ThX.







