

# Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

X.

## Zur Frage nach der Existenz eines aktiven Elementes zwischen Uran und Uran X

von

H. Sirk.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. November 1911.)

Im Jahre 1909 erschien eine Arbeit von J. Danne<sup>1</sup> unter dem Titel: »Sur un nouveau produit radioactiv de la serie de l'uranium«. Der Verfasser gab an, einen neuen radioaktiven Stoff, das Radiouran, gefunden zu haben, das sich aus Uran bildet und in Uran X verwandelt. Danne schied diese Substanz ab, indem er aus einer Uranylнитratlösung durch Ba SO<sub>4</sub>-Fällung nach dem bekannten Verfahren Uran X ausschied. Das gefällte Sulfat wurde mit Soda aufgeschlossen und die Schmelze dann in verdünnter HCl gelöst. Aus dieser Lösung fällte er Hydroxyde, die er in Nitrate verwandelte, um dann nach dem Acetonverfahren von Schlundt und Moore das Uran X von Uran zu trennen, wobei Uran X unlöslich zurückblieb, während Uran durch nachträgliches Waschen mit Aceton aus den Nitraten, die nun vereinigt worden waren, vollständig entfernt wurde. Diese wurden nun in Wasser gelöst, zur Trockne eingedampft, geglüht und mit angesäuertem Wasser aufgenommen; dabei blieb Uran X größtenteils zurück, während eine schwach aktive Substanz in Lösung ging, deren Aktivität mit der Zeit stieg. Diese wurde nach dem Trocknen bei 150° mit warmem Wasser aufgenommen, wobei ein Teil unlöslich

---

<sup>1</sup> Le Radium, Bd. VI, Jahrg. 1909, p. 42.

zurückblieb, während ein anderer in Lösung ging. Diese Lösung wurde mit frisch gefälltem Ferrihydroxyd geschüttelt und nach Abfiltrieren desselben eingedampft. Der unlösliche Anteil sowie das Ferrihydroxyd zeigten eine durch Uran *X* bewirkte, mit der Zeit fallende Aktivität, während der Abdampfrückstand eine schwache Aktivität zeigte, die binnen 44 Tagen auf das 2·4-fache stieg. Diesen Anstieg der Aktivität schreibt nun Danne der Bildung von Uran *X* aus dem selbst nicht strahlenden Radiouran zu.

Mit unseren heute geltenden Ansichten über die radioaktiven Vorgänge scheint die Existenz eines derartigen Zwischenproduktes zwischen Uran und Uran *X* nicht ohne weiteres vereinbar, denn nach den Messungen von Danne berechnet sich für Radiouran eine größere Halbwertszeitkonstante wie für Uran *X*. Da nun das Radiouran nach Danne bei der  $\text{BaSO}_4$ -Fällung gleichzeitig mit Uran *X* niedergeschlagen wird, so müßte man nach unseren gegenwärtigen Ansichten annehmen, daß die Geschwindigkeit des Zerfalles von Uran *X* durch die Halbwertszeitkonstante des Radiourans angegeben wird. Es müßte also Uran *X* scheinbar eine größere Halbwertszeitkonstante zeigen als 22 Tage, wie sie an nach verschiedenen Methoden dargestelltem Materiale beobachtet wurde.

Ich führte nun die Fraktionierung eines Uranyl-salzes durch, in der Absicht, womöglich eine größere Menge Radiouran herzustellen.

### Meßmethoden.

Die Messung der Aktivität der abgeschiedenen Substanzen erfolgte in einem Exner'schen Elektroskop mit Spiegelskala. Die zu untersuchende Substanz befand sich in dünner Schichte verteilt, am Boden eines Porzellanschälchens von 6 *cm* Durchmesser, das außen mit Stanniol belegt worden war. Es wurde auf das Tischchen des Elektroskopes gestellt, auf dessen Teller bei der Messung ein Blechtopf gesetzt wurde. Gemessen wurde die Zeit (in Minuten), die zur Entladung des Elektroskopes über ein bestimmtes Intervall notwendig war. Das Resultat wurde wegen der durch besondere Versuche ermittelten natürlichen Zerstreuung korrigiert. Der reziproke Wert der so

erhaltenen Zeit bildet das Maß der Aktivität der so erhaltenen Substanz.

### Versuche.

Verwendet wurden 137 g Uranylнитrat, mit welchem zwei Jahre vorher eine  $\text{BaSO}_4$ -Fällung vorgenommen worden war. Dadurch war die Gewähr gegeben, daß etwa von der Fabrikation her verschleptes Radium und Aktinium entfernt worden war. Andererseits hatte sich innerhalb dieser zwei Jahre das radioaktive Gleichgewicht zwischen Uran und Uran X praktisch wieder hergestellt, während eventuell aus dem Uran nachgebildetes Radium sicherlich noch keinen irgendwie merkbaren Betrag erreicht hatte. Aus der mit überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzten wässerigen Lösung des Uranylнитrates wurde durch dreimaliges sukzessives Hinzufügen von  $\text{BaCl}_2$ -Lösung in der Wärme  $\text{BaSO}_4$  gefällt und mit warmem Wasser so lange gewaschen, bis eingedampfte Proben des Waschwassers sich als inaktiv erwiesen. Das  $\text{BaSO}_4$  wurde mit überschüssiger Soda geschmolzen und die Schmelze mit  $\text{HCl}$  behandelt. Die so entstandene Lösung bezeichne ich als Lösung I. In ihr hatte sich, wie zu erwarten, neuerdings  $\text{BaSO}_4$  abgeschieden, das abfiltriert wurde. Dieses enthielt radioaktive Substanzen eingeschlossen. Danne untersuchte das so abgeschiedene  $\text{BaSO}_4$  nicht weiter. Ich habe es aber, damit mir keine der aus dem Uranylsalz abgeschiedenen aktiven Substanzen entgehe, durch eine neuerliche Sodaschmelze und Behandeln mit verdünnter  $\text{HCl}$  aufgeschlossen, wobei wieder Bariumsulfat abgeschieden wurde. Die davon abfiltrierte Lösung nenne ich Lösung II. Die im folgenden beschriebenen Reaktionen wurden, wenn nichts weiter erwähnt, in gleicher Weise mit Lösung I und Lösung II durchgeführt. In der Absicht, die Fraktionierung möglichst weit zu treiben, ging ich darauf aus, in beiden Lösungen das spurenweise vorhandene Eisen und Uran zu trennen. Es wurde zunächst nach Abstumpfen der Säure mit  $\text{NH}_3$  überschüssiges Ammoncarbonat zugesetzt; da jedoch keine Fällung eintrat, so wurde nachträglich eine Spur Ferrichlorid zugefügt. Die so in Lösung I gefällte Substanz nenne ich *A*, die in Lösung II abgeschiedene *B*. Die von *A* und *B* abfiltrierten Lösungen

wurden mit überschüssiger HCl bis zum Aufhören der CO<sub>2</sub>-Entwicklung erwärmt, mit überschüssiger KOH versetzt, wobei sich kleine Mengen bräunlichen Niederschlages abschieden. Die so aus Lösung I abgeschiedene Substanz nenne ich *C*, die aus Lösung II abgeschiedene *D*.

### Weitere Behandlung der Substanzen *A*, *B*, *C*.

Die Substanzen wurden mit HNO<sub>3</sub> in Nitrate übergeführt und dann nach dem Acetonverfahren von Schlundt und Moore weiterbehandelt. Sie wurden feucht mit Aceton übergossen und längere Zeit unter Hinzufügen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd erwärmt und hierauf filtriert. Die Niederschläge wurden so lange mit Aceton gewaschen, bis eingedampfte Proben der Waschflüssigkeit keine Radioaktivität mehr erkennen ließen. Die Acetonlösungen wurden eingedampft und ergaben die Substanzen *A* 1, *B* 1, *C* 1.

Die drei in Aceton unlöslichen Substanzen, die bei der Behandlung der Substanzen *A*, *B*, *C* zurückblieben, wurden genau nach den Angaben von Danne weiter fraktioniert. Die so aus jeder einzelnen abgeschiedenen je vier Substanzen zeigten sich gleich nach der Ausscheidung inaktiv. Bei einer 84 Tage später wiederholten Lösung waren sie inaktiv geblieben. Nach Danne's Angaben müßte bei jener Fraktion, welche die nach Trocknen bei 150° in Wasser löslichen, durch aufgeschlemmtes Ferrihydroxyd nicht fällbaren Anteile enthält, eine mit der Zeit steigende Aktivität zu bemerken sein. Die in Aceton löslichen Substanzen *A* 1, *B* 1 und *C* 1 zeigten sich aktiv. Ihre Aktivität wurde gleich nach erfolgter Abscheidung und 84 Tage später gemessen und war

bei *A* 1: anfänglich 3·0, nach 84 Tagen 0·34, entsprechend einer Halbierungskonstante = 29 Tage;

bei *B* 1: anfänglich 1·9, nach 84 Tagen 0·21, entsprechend einer Halbierungskonstante = 29 Tage;

bei *C* 1: anfänglich 1·9, nach 84 Tagen 0·39, entsprechend einer Halbierungskonstante = 32 Tage;

diese Abnahme der Aktivität würde einem Uran *X* entsprechen, das mit Uran verunreinigt ist. Es erscheint auffallend, daß hier im Gegensatz zu den gewöhnlichen Angaben das Uran *X*

sich in Aceton gelöst hat, wie ich vermute, wegen zu großer Feuchtigkeit der verwendeten Substanz und des zugesetzten Ferrihydroxyds. Um dies aufzuklären und eine möglichst weitgehende Fraktionierung zu erzielen, wurden die Substanzen *A 1*, *B 1*, *C 1* nochmals nach dem Acetonverfahren wie früher die Substanzen *A*, *B*, *C* behandelt und auch weiter alle Trennungen, wie Danne angibt, wieder durchgeführt. Durch die so weitgehende Fraktionierung wurde die Aktivität so verteilt, daß in den einzelnen Fraktionen nur mehr äußerst schwache, nicht mehr sicher meßbare Aktivitäten vorhanden waren. So zeigten sich bei Fraktionierung der Substanz *A 1* und *B 1* Spuren von Aktivitäten, die mit der Zeit abnahmen in jenen in Aceton unlöslichen Anteilen, die in verdünnter HCl nach dem Glühen löslich, in Wasser aber unlöslich waren. Bei Fraktionierung der Substanz *C 1* war die Aktivität zum Teil in dem in Aceton löslichen Anteile wiederzufinden und zeigte dort eine innerhalb 22 Tagen anscheinend unveränderte Stärke. Die hier gemessene Aktivität dürfte durch die  $\alpha$ -Strahlung des hier abgeschiedenen Urans zustande gekommen sein, wobei, da die Substanz in sehr dünner Schicht verteilt war, die Neubildung des  $\beta$ -strahlenden Uran X keine merkliche Wirkung zeigen kann wegen der relativ schwachen ionisierenden Wirkung der  $\beta$ -Strahlen. Bei keiner der durch Fraktionierung von *A 1*, *B 1*, *C 1* erhaltenen je vier Substanzen konnte ein Ansteigen der Aktivität während 22 Tagen konstatiert werden.

### Substanz *D*, Lösung I und II.

Die kleine Menge von Substanz *D* zeigte nur eine geringe Aktivität, weshalb von einer Fraktionierung abgesehen werden mußte. Die Aktivität sank im Verlauf von 90 Tagen auf ungefähr ein Zehntel ihres Anfangswertes, was einer Halbwertszeit von 27 Tagen entsprechen würde.

Schließlich wurden noch Proben von Lösung I und Lösung II, nachdem aus ihnen die angeführten Fällungen vorgenommen worden waren, eingedampft und ihre Aktivität geprüft. Sie erwiesen sich als inaktiv.

Nachdem also bei den geschilderten Versuchen trotz weitgehender Fraktionierung kein Produkt erhalten werden konnte, dessen Aktivität mit der Zeit anstieg, ist die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, daß bei den eingangs geschilderten Versuchen von Danne zufällige Störungen vorlagen, indem etwa in jenen Fraktionen, bei denen ein Ansteigen der Aktivität beobachtet wurde, von Uran X weitgehend befreites Uran verschleppt wurde. Möglicherweise könnten auch die bekannten Diffusionserscheinungen, die bei Uran X gefunden wurden, eine Rolle spielen. <sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> M. Curie, *Traité de Radioactivité*, II, p. 296.