

Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

LXX.

Zur Frage des Endproduktes der Thoriumreihe

von

Arthur Holmes, B. Sc., A. R. C. S. (London) und Robert W.
Lawson, M. Sc. (London).

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

1. Einleitung.

Die Annahme, daß das Blei das Endprodukt des Zerfalls der Uranreihe ist, welche zuerst von Boltwood im Jahre 1905 gemacht wurde und welche später von ihm und von dem einen von uns¹ entwickelt wurde, kann jetzt als gesichert angesehen werden. Obgleich die wirkliche Erzeugung von Blei noch nicht in zweifelloser Weise gezeigt wurde, konnte zur Stütze dieser Ansicht eine beträchtliche Anzahl von indirekten Beweisen vorgebracht werden. Bei unveränderten primären Mineralien von gleichem Alter ist das Verhältnis Blei zu Uran merklich konstant; dagegen wurde bei Mineralien von verschiedenem geologischen Alter gefunden, daß dieses Verhältnis mit dem Alter zunimmt. Da indessen innerhalb des großen geologischen Zeitraumes dieses Verhältnis nicht einen konstanten maximalen Wert zu erreichen

¹ Boltwood, Phil. Mag. (6), IX, p. 613 (1905); Am. Jour. Sc. (4), XX, p. 253 (1905); Am. Journ. Sc. (4), XXIII, p. 77 (1907). — Holmes, Proc. Roy. Soc., A, 85, p. 248 (1911); The Age of the Earth, Chapter X, London 1913.

scheint, muß das Radium G mit großer Wahrscheinlichkeit als stabil angesehen werden. Das Endprodukt, beziehungsweise die Endprodukte der Thoriumreihe sind noch unbekannt. Neuere Ergebnisse¹, welche auf der Verteilung der Radioelemente im periodischen System beruhen, haben mit großer Wahrscheinlichkeit die Annahme gezeitigt, daß die Endprodukte des Urans, des Thoriums und des Aktiniums isotop mit dem gewöhnlichen Blei sind. So weit unsere Kenntnis reicht, senden diese Endprodukte keine bemerkbare Strahlung aus und deshalb müssen sie als stabile isotopische Elemente angesehen werden, so lange ihre Unstabilität nicht in evidenter Weise erwiesen ist. Auf Grund der Betrachtung der vorhandenen analytischen Daten scheint es unwahrscheinlich, daß das Endprodukt des Thoriums mit Wismuth isotop ist². Wie jedoch später gezeigt werden soll, ist eine systematische Untersuchung dieser Frage sehr wünschenswert, gerade so, wie bezüglich des Vorkommens von Thallium in radioaktiven Mineralien³. Auf jeden Fall ist es von größter Wichtigkeit, die Gültigkeit der neuesten Annahme betreffs der Stabilität von Thoriumblei zu prüfen, und es sind in dieser Arbeit viele neue mineralogische Daten in Zusammenhang mit dieser Frage gesammelt.

Wenn das Thorium *E* stabil und isotop mit Blei ist, so ergeben sich daraus wichtige Folgerungen sowohl für das Atomgewicht des Bleis als auch für die Messung von geologischen Zeiten⁴. Es ist klar, daß in diesem Falle der Bleigehalt eines primären Minerals, welches ursprünglich frei von Blei war, nicht nur dem Zerfall von Uran, sondern auch dem Zerfall von Thorium zuzuschreiben ist. Das Alter der Minerale würde daher bei der bisher angewendeten Be-

¹ Soddy, The Chemistry of the Radio-elements, part II, 1914. — Fajans, Die Naturwissenschaften, 18, p. 429/34, 1914; ebenda, 19, p. 463/68, 1914; Heid. Akad. Sitzungsber., A, Abh. 11, 1914.

² Rutherford, Radioactive Substances and their Radiations, p. 599, 1913.

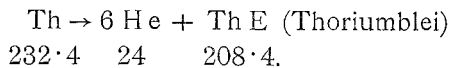
³ F. Exner u. E. Haschek, Wien. Sitzungsber. CXXI, p. 1077, 1912. — Fajans, Phys. Zeit., 14, p. 140, 1913; Le Radium, 10, p. 57—65, 1913. — Abegg, Handbuch d. anorg. Chemie, III, 1, p. 409.

⁴ Holmes, Nature, p. 109, April 2, 1914.

stimmungsart sich zu hoch ergeben, wenn eine beträchtliche Menge von Thorium vorhanden wäre. Boltwood hat gezeigt (l. c. 1907), daß Thorium-Mineralen nicht mehr Blei zu enthalten scheinen, als sich durch die vorhandene Menge Uran leicht erklären läßt, und er hat daraus geschlossen: »Sicherlich ist das Blei nicht ein Zerfallsprodukt des Thoriums«. In ähnlicher Weise variierte bei der Serie von Devonmineralien, welche von dem einen von uns auf Blei und Uran untersucht wurde (l. c. 1911), der Thoriumgehalt zwischen weiten Grenzen, ohne das Verhältnis Blei zu Uran merklich zu beeinflussen. Um die Frage der Stabilität von Thorium E und seiner Isotopie mit Blei streng zu untersuchen erschien es wünschenswert, den Thoriumgehalt von jedem der oben erwähnten Devonminerale zu bestimmen und dazu dasselbe Material zu verwenden, von dem bereits der Blei- und Urangehalt bestimmt war. Die Bestimmung des Thoriumgehaltes erfolgte nach der von H. Mache angegebenen Methode¹, und es ist uns eine angenehme Pflicht, ihm an dieser Stelle für die bereitwillige Überlassung seiner Apparatur zur Thoriummessung unseren herzlichen Dank auszusprechen. Professor Bamberger sind wir ebenfalls zu Dank verpflichtet für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er uns sein Laboratorium für die Herstellung der Lösungen zur Verfügung gestellt hat; ebenso Herrn Dr. Weißenberger für wertvolle Ratschläge bei der Zusammenstellung der Lösungen.

2. Die Erzeugung von Thorium E.

Die Formel für den Atomzerfall des Thoriums, so weit bis jetzt unsere Kenntnis reicht, lautet:



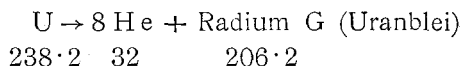
Da ein Gramm Thorium $3 \cdot 1 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$ Helium² jährlich erzeugt, so rechnet sich leicht aus obiger Gleichung,

¹ Mache u. Bamberger, Wien. Ber., 123, p. 325, 1914.

² Rutherford, l. c., London, 1913, p. 560.

daß die in derselben Zeit erzeugte Menge (y) von Thorium E $0.48 \times 10^{-10} g$ beträgt. Unter der Voraussetzung, daß das Thorium E *stabil* und isotop mit Blei ist, kann sein Einfluß auf das Blei—Uran-Verhältnis eines Minerals wie folgt berechnet werden:

Die Gleichung für den vollständigen Zerfall des Urans ist



Die jährliche Produktion von Helium aus Uran¹ beträgt $10.4 \times 10^{-8} cm^3$, und daher wird die in derselben Zeit erzeugte Menge (x) von Radium G gleich $1.19 \times 10^{-10} g$. Daraus ergibt sich das Verhältnis der in der gleichen Zeit erzeugten Menge von Thoriumblei zu Uranblei

$$\frac{y}{x} = \frac{0.48 \times 10^{-10}}{1.19 \times 10^{-10}} = 0.4.$$

Bezeichnet bei einem Mineral U_t und Th_t die zur Zeit t vorhandene Menge Uran, beziehungsweise Thorium, und bezeichnet U_m und Th_m die Zeitdurchschnittswerte,² so ergibt sich die in derselben Zeit angesammelte Menge von Bleisotopen (Pb_t):

$$Pb_t = t(x \cdot U_m + y \cdot Th_m),^3$$

woraus

$$\begin{aligned} t &= \frac{Pb_t}{x(U_m + \frac{y}{x}Th_m)} = \frac{Pb_t}{x(U_m + 0.4Th_m)} \\ &= \frac{Pb_t}{U_m + 0.4Th_m} \times 8380 \text{ Millionen Jahre.} \end{aligned}$$

Die folgenden Berechnungen sind mit Benutzung der Zeitdurchschnittswerte für Uran und Thorium durchgeführt,

¹ Auf Grund von Daten in Le Radium, 11, p. 4—5, 1914.

² Lawson, Proc. Durham Phil. Soc., V, 1, p. 26, 1913.

³ Der Anteil des Aktiniums an der Erzeugung von Blei ist hier vernachlässigt, da er von geringer Bedeutung ist.

obgleich im Falle des obigen Ausdruckes dies nicht unbedingt notwendig wäre.¹

Wenn daher Thoriumblei stabil ist, so muß der Altersfaktor $\frac{\text{Pb}_t}{\text{U}_m + 0.4 \text{Th}_m}$ konstant sein für Minerale von demselben geologischen Alter, was immer auch das relative Verhältnis von Uran und Thorium ist. Es muß ferner im Falle von Mineralreihen von verschiedenem geologischen Alter dieses Verhältnis sich proportional mit dem Alter verändern. Wenn aber diese Bedingungen nicht erfüllt sind, dann kann mit einiger Sicherheit geschlossen werden, daß das Thoriumblei nicht stabil ist und daß es eine Halbierungszeit hat, infolge deren es keinen merklichen Einfluß auf die Veränderung des Altersfaktors $\frac{\text{Pb}_t}{\text{U}_m}$ ausüben kann. In diesem Falle kann das Verhältnis $\frac{\text{Pb}_t}{\text{U}_m}$ wie bisher (von Boltwood und von dem einen von uns), und zwar mit noch größerer Zuverlässigkeit für die Bestimmung der geologischen Zeit verwendet werden.

3. Experimentelle Resultate.

Die Resultate der Analysen sind in der Tabelle I (p. 1542 u. 1543) gegeben.

¹ Der obige Ausdruck für das Alter t des Minerals kann in folgender Form ausgedrückt werden:

$$t = \frac{\text{Pb}_t}{x \left\{ \text{U}_t + 0.4 \text{Th}_t + \frac{\text{Pb}_t (0.58 \text{U}_t + 0.09 \text{Th}_t)}{\text{U}_t + 0.4 \text{Th}_t} \right\}}$$

Der angenäherte Ausdruck

$$t = \frac{\text{Pb}_t}{\text{U}_t + 0.4 \text{Th}_t}$$

gibt etwas größere Werte; z. B. beträgt der Fehler für Mineralien aus dem Devonalter ungefähr 2%, und zwar ist er umso größer für uranreiche Mineralien und kleiner für thoriumreiche Mineralien.

Tabelle I.

Mineral	Uran per 100 g (U _p)	Thorium per 100 g (Th _p)	Blei per 100 g (Pb _p)	$\frac{\text{Th}_t}{\text{U}_t}$	$\frac{\text{Pb}_t}{\text{U}_m}$	$\frac{\text{Pb}_t}{\text{Th}_m}$	Pb _t ³
Eudialyt.....	0.0170	0.040	0.0012	2.85	0.068	0.029	0.036
Thorit (1).....	10.1040	14.200	0.4279	1.41	0.041	0.030	0.027
Pyrochlor (2).....	0.1855	0.075	0.0093	0.40	0.049	0.116	0.042
Homolit.....	0.2442	2.900	0.0121	11.88	0.048	0.004	0.009
Euclydit.....	0.0090	0.036	0.0007	4.00	0.074	0.019	0.030
Ägerin.....	0.0253	0.007	0.0015	0.28	0.057	0.192	0.052
Zirkon (1).....	0.1941	0.082	0.0085	0.42	0.043	0.098	0.037
Orangit (1).....	1.2437	49.440	0.0570	39.75	0.045	0.0012	0.003
Mosandrit.....	0.0432	0.287	0.0024	6.64	0.054	0.0083	0.015
Tritomit.....	0.0631	5.150	0.0026	81.62	0.040	0.0006	0.0012
Thorit (2).....	0.4072	29.200	0.0196	71.71	0.047	0.0007	0.0016

Orangit (2)	1·1825	45·030	0·0542	38·08	0·045	0·0012	0·003
Thorit (3)	0·7000	47·250	0·0760	67·50	0·102	0·0016	0·004
Thorit (4)	0·7200	49·430	0·0810	68·65	0·106	0·0016	0·004
Zirkon (2)	0·1460	0·114	0·0055	0·78	0·037	0·047	0·028
Biotit	0·1602	0·017	0·0069	0·11	0·042	0·330	0·040
Freyalit	0·0526	6·330	0·0028	120·34	0·052	0·0004	0·0011
Zirkon (3)	0·9310	0·141	0·0370	0·15	0·039	0·229	0·037
1	$\frac{Pb_t}{U_m} = \frac{Pb_t}{U_t + 0·575 Pb_t}$						
2	$\frac{Pb_t}{Th_m} = \frac{Pb_t}{Th_t + 0·558 Pb_t}$						
3	$\frac{Pb_t}{U_m + 0·4 Th_m} = \frac{Pb_t}{U_t + 0·4 Th_t + \frac{Pb_t}{Pb_t(0·58 U_t + 0·09 Th_t)}}$						

Die erste Kolonne gibt den Namen des Minerals, die nächsten drei den bezüglichen Uran-, Thorium- und Bleigehalt. In der fünften Kolonne steht das Verhältnis zwischen dem Thorium- und Urangehalt in dem Mineral, welches für einige im nächsten Abschnitt zu besprechende Punkte gebraucht wird. Die zwei folgenden Kolonnen enthalten die Verhältnisse Blei zu Uran und Blei zu Thorium, bezogen auf die Zeitdurchschnittswerte von Uran und Thorium in dem Mineral. Das erste von diesen Verhältnissen muß konstant sein, wenn Uranblei stabil und Thoriumblei unstabil ist, während das zweite Verhältnis konstant sein muß im umgekehrten Fall. Wenn endlich sowohl Uranblei als auch Thoriumblei stabil sind, dann muß der korrigierte Wert in der letzten Kolonne konstant sein. Die Minerale der Tabelle sind alle aus dem Devon.

4. Diskussion der Resultate.

Die verwendeten Minerale sind offenbar für die Prüfung der Frage nach der Stabilität des Thoriumblei gut geeignet, da das Verhältnis Thorium zu Uran innerhalb weiter Grenzen variiert. Es erreicht einen maximalen Wert von 120. Trotzdem ist das Verhältnis $\frac{Pb_t}{U_m}$ außerordentlich konstant mit Ausnahme der Thorite (3) und (4). Es hat den charakteristischen Wert 0.04(x). Allerdings geben einige dieser Verhältnisse einen höheren Wert, aber in jedem dieser Fälle ist der Urangehalt des Minerals kleiner als 0.1% und der Bleigehalt entsprechend gering. In diesen Fällen spielt die Wirkung des »Originalbleis«¹ unzweifelhaft eine wichtige Rolle in bezug auf die Veränderung des Verhältnisses, und die Erklärung für die geringe Abweichung muß in diesem Umstand gefunden werden. Die Zirkone (2) und (3) geben etwas kleinere Werte für das Verhältnis $\frac{Pb_t}{U_m}$ als die anderen, aber dies ist wahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben, daß diese Minerale

¹ Gewöhnliches Blei, welches ein ursprünglicher Bestandteil des Minerals ist.

etwas jüngeren Alters als die anderen sind. Auch in diesen Fällen ist der Unterschied zwischen den Werten und dem charakteristischen Wert $0.04(x)$ nicht groß. Die Unabhängigkeit des Wertes dieses Verhältnisses in bezug auf den Thoriumgehalt ist durchgehends zu bemerken, z. B. beim Vergleiche der Resultate für Pyrochlor (2) und Thorit (2). In dem letzteren Falle ist das Verhältnis Thorium zu Uran ungefähr 180 mal so groß wie in dem ersteren. Trotzdem ist das Verhältnis $\frac{Pb_t}{U_m}$ in beiden Fällen beinahe identisch.

Andererseits zeigt sich absolut keine Konstanz des Blei—Thorium-Verhältnisses, so daß also die Annahme für die Berechnung der Zahl in Kolonne für $\frac{Pb_t}{Th_m}$ nicht erfüllt ist. Wir können also mit Sicherheit schließen, daß die Annahme Uranblei instabil und Thoriumblei stabil *nicht* zulässig ist.

Wie früher angedeutet, müßte, falls beide Endprodukte stabil sind, das Verhältnis $\frac{Pb_t}{U_m + 0.4Th_m}$ für die Reihe der untersuchten Devonmineralien konstant sein. Obwohl nun die Abweichungen nicht so groß sind wie für das Verhältnis $\frac{Pb_t}{Th_m}$, so geht doch aus der Tabelle hervor, daß auch hier keine Konstanz vorhanden ist, denn die extremen Werte dieses Verhältnisses sind beziehungsweise 0.052 und 0.0011, sie verhalten sich also wie zirka 47 zu 1.

Was läßt sich also aus den bisherigen Überlegungen folgern? Es hat sich herausgestellt, daß das Blei—Uran-Verhältnis eine bemerkenswerte Konstanz aufweist und daß die vorkommenden Abweichungen nicht größer sind, als zu erwarten ist, falls gewöhnliches Blei in kleineren Mengen in den Mineralien vorkommt. Diese Resultate sprechen entschieden für die Stabilität von Uranblei (Radium G).

Ferner wurde gezeigt, daß das Verhältnis $\frac{Pb_t}{U_m + 0.4Th_m}$ für die untersuchten Mineralien keineswegs konstant ist, was der Fall sein müßte, wenn Thoriumblei ebenso wie Uranblei

stabil wäre. Es scheint also nur ein Ausweg möglich, nämlich, daß Thoriumblei (Thorium E) *nicht stabil* ist. Überdies haben wir gesehen, daß bei der Annahme, Uranblei instabil und Thoriumblei stabil, das Verhältnis Blei zu Thorium konstant sein müßte, was absolut nicht der Fall ist, denn die beobachteten Werte schwanken zwischen 0·33 und 0·0004. Daß hier die Abweichungen bedeutend größer sind als für das Verhältnis $\frac{\text{Pb}_t}{\text{U}_m + 0\cdot4 \text{ Th}_m}$, spricht nur noch mehr für die früher geäußerte Annahme: *wenn Radium G und Thorium E beide mit Blei isotop sind, dann ist nur das erste stabil, das zweite nicht.*

5. Folgerungen aus den Atomgewichtsbestimmungen.

Gegen die Annahme, daß das Endprodukt der Uranreihe Blei ist, sprach früher der Umstand, daß das theoretische Atomgewicht dieses Endproduktes, Radium G, nicht mit dem beobachteten Atomgewichte des Bleis (207·1) übereinstimmte. Die vor kurzem gemachte Entdeckung der Isotopien hat jedoch gezeigt, daß sich aus der chemischen Identität sich durchaus nicht unbedingt auf die Identität des Atomgewichtes schließen läßt, und dadurch scheint die obenerwähnte Schwierigkeit behoben zu sein. Radium G müßte ein Atomgewicht von 206·2 oder 206·0 haben, je nachdem ob man es aus dem Atomgewichte von Uran (238·2)¹ oder aus dem des Radiums (226·0)² berechnet. Der Unterschied zwischen diesen Werten ist sehr gering, wenn man die großen Schwierigkeiten der Atomgewichtsbestimmungen in Betracht zieht, und die Resultate sprechen außerordentlich für die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Hönigschmid'schen Atomgewichtsbestimmungen. Auch für Blei, das aus radioaktiven Mineralen gewonnen wurde, sind schon Atomgewichtsbestimmungen vorhanden, und es wird auf diese Weise bald reichliches Beweismaterial gesammelt sein, das auf diese Weise wenigstens

¹ Hönigschmid, Wien. Anz., 22. Jänner 1914.

² Hönigschmid, Wien. Sitzungsber., 120, p. 1617, 1911; 121, p. 1973, 1912; 121, p. 2119, 1912.

qualitative Folgerungen zuläßt. Wir können als theoretischen Wert für das Atomgewicht des Radium *G* die Zahl 206·0 ohne erheblichen Fehler ansetzen. Nun haben vor kurzem Hönigschmid und Frl. St. Horovitz¹ einerseits und Richards und Lembert² andererseits Resultate ihrer diesbezüglichen Messungen angegeben. Die ersteren bestimmten das Atomgewicht von Blei, das aus Joachimstaler Uranrückständen gewonnen war, und fanden den Wert $206\cdot736 \pm 0\cdot009$. Die letzteren verwendeten einerseits Bleichlorid, welches aus Karnotit von Colorado gewonnen war, und andererseits Blei, das aus Pechblende von Joachimstal stammte. Die Atomgewichte waren $206\cdot60 \pm 0\cdot01$ und $206\cdot60 \pm 0\cdot03$. Bemerkenswert ist das Vorkommen geringer Mengen von Bleiglanzkrystallen in dem Joachimstaler Pecherz. Die Folge davon ist, daß das Blei, welches aus den Uranrückständen extrahiert wurde, mehr gewöhnliches Blei enthält als das Blei, welches aus ausgesuchtem Material gewonnen wurde, und das höhere Atomgewicht von Blei ersterer Provenienz findet wahrscheinlich eine Erklärung darin. Für Blei, welches aus bleiglanzfreiem Pecherz hergestellt worden war, haben Hönigschmid und Frl. St. Horovitz³ neuere Bestimmungen des Atomgewichtes gemacht, die den Wert von 206·4 lieferten. Richards und Lembert fanden auch für das Atomgewicht von Blei, das von Boltwood von reinen Uraninit eingestellt war, den Wert $206\cdot35 \pm 0\cdot1$. Dieses Resultat ist von besonderer Wichtigkeit, weil Uraninit wahrscheinlich weniger gewöhnliches Blei enthält als Pechblende, die eine sekundäre Form von Uraninit ist und der gewöhnliches Blei wahrscheinlich als Verunreinigung beigegeben sein dürfte. Für gewöhnliches Blei, das nach derselben Methode untersucht wurde, erhielten sie den Wert $207\cdot15 \pm 0\cdot01$, eine Zahl, die sehr gut mit der in der internationalen Atomgewichtstabelle übereinstimmt. Die Resultate der an-

¹ Hönigschmid u. St. Horovitz, Wien. Akad. Anz., Juni, 1914; Zeitschr. für Elektrochemie, 20, p. 319, 1914; C. R., 158, p. 1797, 1914.

² Siehe Fajans, Heid. Akad. Ber., A, 1914, 11. Abh.; Die Naturwissenschaften, 22, 1914, Nachtrag.

³ Nach persönlicher Mitteilung.

geführten Analysen zeigen deutlich, daß das Blei, welches aus Uranmineralien gewonnen war (in allen Mineralien, die dabei benutzt wurden, war der Thoriumgehalt sehr gering), ein geringeres Atomgewicht besitzt als gewöhnliches Blei, obzwar noch der Wert höher ist, als der theoretisch erwartete.

Es ist möglich, daß diese Abweichung entweder auf die Anwesenheit von gewöhnlichem Blei in den Mineralien zurückzuführen ist oder auch von der Anwesenheit von Aktiniumblei, dessen Atomgewicht nach Fajans¹ ungefähr 207, nach anderen Autoren 210 sein müßte. Die Anwesenheit irgendeines der beiden Elemente würde ein größeres Atomgewicht ergeben und so wenigstens teilweise die Abweichung erklären.

Für das Thoriumblei lassen sich aus Atomgewichtsbestimmungen noch weniger definitive Schlüsse ziehen als im Falle von Uranblei. Wenn wir für das Atomgewicht des Thoriums den Wert 232·4 setzen, dann müßte das Atomgewicht von Thoriumblei, das nach dem Verlust von sechs Heliumatomen aus Thorium hervorgeht, 208·4 sein.

Soddy² und Hyman haben aus Thorit von Ceylon Blei dargestellt und gelangten bei zwei vorläufigen Atomgewichtsbestimmungen zu den Werten 208·3 und 208·5.

Aus den bekannten Zerfallskonstanten von Uran und Thorium und aus der Analyse des Minerals, das von Soddy und Hyman untersucht wurde, ergibt sich ohne weiters, daß, wenn alles Blei radioaktiven Ursprungs und Thoriumblei stabil ist, etwa 13mal mehr Thoriumblei als Uranblei vorhanden sein müßte.

Der theoretische Wert des Atomgewichtes dieser Mischung muß, wie sich zeigen läßt, 208·23 sein, ein Resultat, welches sehr gut mit dem gefundenen Wert übereinstimmt.

Andrerseits läßt die Menge des vorhandenen Bleis auch die Auffassung zu, daß es aus Uran entstanden ist, denn

¹ Fajans, l. c. p. 11.

² Soddy u. Hyman, Trans. Chem. Soc., 105, p. 1402, 1914.

das Verhältnis $\frac{\text{Pb}}{\text{U}} (= 0.22)$ stimmt gut mit dem für an anderen Ceylon-Mineralien aus derselben geologischen Epoche gefundenen Werten überein.

Leider lassen sich in diesem Falle aus den Atomgewichtsbestimmungen keine bindenden Schlüsse ziehen.

Richards und Lembert (l. c.) haben ebenfalls das Atomgewicht von Blei bestimmt, das aus Thorianit (Ceylon) gewonnen war. Dieses Gestein enthielt 60% Thorium und 20% Uran, so daß, falls Thoriumblei stabil ist, das zu erwartende Atomgewicht 207.30 wäre. In Wirklichkeit fanden sie 206.83 ± 0.02 . Daß dieser Wert höher ist als der für die anderen Mineralien gefundene muß nicht ohneweiters auf die Existenz eines stabilen Thoriumbleis schließen lassen, denn auch die Anwesenheit von gewöhnlichem Blei als ursprünglicher Bestandteil des Gesteins oder als spätere Beimengung könnte diesen Unterschied rechtfertigen.

Weitere Atomgewichtsbestimmungen von Blei, das aus radioaktiven Mineralien stammt, wurden von Maurice Curie¹ ausgeführt. Bei jenen, die reich an Uran waren, ergaben sich Resultate, die den eben besprochenen ähnlich sind. Andererseits hat das Blei aus Monazitsand, der thoriumhältig ist, ein Atomgewicht, das nicht wesentlich von dem des gewöhnlichen Bleis abweicht. Es ist möglich, daß die Anwesenheit von Thorblei daran schuld ist, daß in diesem Falle das Atomgewicht höher ist als bei den anderen Mineralien.

Aus den Atomgewichtsuntersuchungen können wir also mit Sicherheit schließen, daß die Existenz des Uranbleis² mit einem geringeren Atomgewicht als das gewöhnliche Blei

¹ Maurice Curie, C. R., 158, p. 1676, 1914.

² Während der Drucklegung dieser Zeilen hat Prof. Hönigschmid (Wiener Anzeiger, 15. Oktober 1914) die Atomgewichte von Blei, das einerseits aus kristallisiertem Pecherz, andererseits aus Bröggerit gewonnen war, bestimmt. Er erhielt das höchst beachtenswerte Resultat, daß die Werte der Atomgewichte 206.04 beziehungsweise 206.06 waren, was deutlich zeigt, daß wir es hier mit reinem RaG zu tun haben.

festgestellt ist, obwohl die Abweichungen der berechneten von den beobachteten Werten noch nicht ganz aufgeklärt sind. Für das Thoriumblei lassen sich derartige Schlüsse mit Sicherheit noch nicht ziehen; der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der Instabilität dieser Substanz (vergleiche »Schlußbemerkungen«).

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die diesbezüglichen Atomgewichtsbestimmungen bis Juli 1914.

Tabelle II.

Bleisorte	Beobachter	Ausgangsmaterial	Erwartetes ¹ Atomgewicht	Gemessenes Atomgewicht
gewöhnliches	Richards und Lembert	—	207·1	207·15
»	Maurice Curie	Galena	207·1	207·01
Uranblei	Richards und Lembert	Karnotit	> 206·0	206·60
»	»	Pechblende	> 206·0	206·60
»	»	Uraninit	> 206·0	206·35
»	Hönigschmid	Pechblende	> 206·0	206·74
»	»	Pechblende	> 206·0	206·4
»	Maurice Curie	Pechblende	> 206·0	206·64
»	»	Karnotit	> 206·0	206·36
»	»	Yttriotantalit	> 206·0	206·54
Thoriumblei(?)	Soddy und Hyman	Thorit	208·23	208·40
Thoriumblei + Uranblei	Richards und Lembert	Thorianit	207·30	206·83
»	Maurice Curie	Monazit	206·0—208·4	207·08

¹ Unter der Voraussetzung, daß Radium G und Thorium E beide isotop mit Blei und stabil sind.

6. Die Halbwertszeit von Thorium *E*.

Der vorliegende Abschnitt enthält die Anwendung der in Tabelle I gegebenen Analysen, die der eine von uns¹ gemacht hat, um die Halbwertszeit des Thorium *E* zu bestimmen. Es ist klar, daß, ob nun dieses Element stabil ist oder nicht, gerade jene Mineralien zur Entscheidung der Frage am besten geeignet sind, bei denen das Verhältnis Thorium zu Uran groß ist. Es sind jedoch noch einige andere Umstände in Betracht zu ziehen, die eine sorgfältige Überlegung erfordern, und es ließen sich bei einer ziellosen Auswahl der Mineralien keine entscheidenden Schlüsse ziehen. Die Menge des im Mineral enthaltenen Thoriums muß groß genug sein, so daß das daraus entstandene Thoriumblei trotz seiner Instabilität einen merklichen Einfluß auf die gesamte Menge des vorhandenen Bleis ausüben kann. Zudem kann man nicht ohneweiters annehmen, daß in allen Mineralen, die in der obenerwähnten Tabelle aufgezählt sind, die Menge des enthaltenen Originalbleis konstant ist und, falls nun das Thoriumblei eine verhältnismäßig kurze Lebensdauer hätte, ist es klar, daß die Vernachlässigung dieser Abweichungen zu fehlerhaften und sich widersprechenden Resultaten für die Zerfallskonstante des Thoriumbleis führen müßte. Aus diesen Überlegungen ergab sich, daß die einzigen Substanzen, aus denen sich verlässliche Schlüsse ziehen ließen, Orangit (1) und (2) und Thorit (1) und (2) sind. Für diese Mineralien können wir annehmen, daß der Gehalt an Originalblei derselbe sei.

Der Gesamtgehalt an Blei ist natürlich gleich der Summe von drei Bestandteilen: (*a*) Originalblei, (*b*) Uranblei, (*c*) Thoriumblei. Diese Aussage kann in Form einer Gleichung geschrieben werden:

$$Pb_t = Pb_o + K \cdot U_t + \theta \cdot Th_t.$$

Dabei sind Pb_t , U_t und Th_t die bekannten Prozentgehalte der untersuchten Mineralien an Blei, Uran und Thorium; Pb_o ist die Menge von Originalblei, die in 100 g des Minerals enthalten ist und ist nach unserer Annahme

¹ Lawson, Nature: 9. Juli, 1914, p. 479.

für die vier genannten Substanzen konstant; K ist die (konstante) Menge von Uranblei, die in diesen Devonmineralien zugleich mit 1 g Uran auftritt, und θ ist die Menge von Thoriumblei, welche sich im Gleichgewichte mit 1 g Thorium findet. Die Unbekannten in der oberen Gleichung sind Pb_o , K und θ , und durch Substitution der Resultate aus drei der ausgewählten Analysen erhält man drei Gleichungen, welche nach den Unbekannten aufgelöst werden können. Aus den vier Gleichungstripeln, die sich durch Einsetzen von je drei der gegebenen vier Analysen ergeben, berechnen sich Werte für θ , welche zwischen 2×10^{-5} und 11×10^{-5} schwanken. Der wahrscheinlichste Wert ist $\theta = 7 \times 10^{-5} g$. Diesem Werte von θ entspricht $Pb_o = 0.4 \times 10^{-3} g$ und $K = 0.042$, ein Wert, der gut mit dem Blei—Uran-Verhältnis für Devonmineralien übereinstimmt. Nebenbei bemerkt, entspricht der Wert $Pb_o = 0.4 \times 10^{-3} g$ gut der Schätzung Vogt's¹ ($x \times 10^{-4} g$) für den Durchschnittsgehalt von Blei in 100 g von Gesteinen. Aus dem oben angegebenen Wert von θ ergibt sich die Halbwertszeit von Thorium E zu ungefähr 10^6 Jahren. Um diesen Wert genauer bestimmen zu können beabsichtigen die Verfasser, ihre Untersuchungen auf weitere geeignete Mineralien auszudehnen und auf sie dieselbe Methode zur Bestimmung der Halbwertszeit von Thorium E anzuwenden.

Bevor wir die Konsequenzen dieses Resultates betrachten, wollen wir eine Anwendung des für die Zerfallskonstante gefundenen Wertes angeben. Der Thorit von Ceylon, den Soddy untersuchte, gehört als sekundäres Gestein wahrscheinlich dem Silur² an, dessen Wert für das Verhältnis Uranblei zu Uran wahrscheinlich nicht viel von 0.05 abweichen dürfte. Daraus kann man leicht berechnen, daß wir aus 1 kg des Minerals (a) 1.13 g Bleichlorid erhalten, falls das Thorium E instabil ist ($\theta = 7 \times 10^{-5}$) und $Pb_o = 0.4 \times 10^{-3} g$ oder (b) 15.7 g Bleichlorid, wenn Thorium E stabil ist. In Wirklichkeit erhielt Soddy aus 1 kg seines Minerals ungefähr 1.2 g Bleichlorid, ein Resultat, das in bemerkenswert guter Überein-

¹ Holmes, l. c., p. 253. — Vogt, Zeitschr. f. prakt. Geol., 1898.

² Vgl. Holmes, l. c., p. 255 g.

stimmung mit dem in (a) gefundenen steht. Ferner, es kann leicht gezeigt werden, daß im Falle, daß Thorium E stabil ist, der zu erwartende Wert von $\theta = 0.017$ sein muß für Devonmineralien. Aus dem großen Unterschied zwischen diesem Werte und dem berechneten Wert $\theta = 0.00007$ ergibt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit, daß unsere Schlüsse bezüglich der relativen Kurzlebigkeit von Thorium stichhältig sein dürften.

Die Resultate des vorliegenden Abschnittes lassen bemerkenswerte Rückschlüsse auf das wahrscheinliche Endprodukt der Thoriumreihe zu. Wäre Thorium E , Halbwertszeit von 10^6 Jahre, ein α -Strahler, dann hätte es, nach dem Geiger-Nuttall'schen Gesetz, eine Reichweite von fast 3 cm . Dieser Umstand läßt es nun höchst unwahrscheinlich erscheinen, daß wir mit einem α -Strahler zu tun haben, da bei der relativ großen Reichweite die Strahlung schon längst hätte entdeckt werden müssen.

Daraus ergibt sich, daß das Zerfallsprodukt von Thorium E keinesfalls isotop mit Quecksilber (Hg, Gruppe $II B$) sein dürfte. Vielmehr scheint es wahrscheinlich, daß der Zerfall von Thorium E unter der Ausstrahlung von β -Strahlen erfolgt, woraus folgen würde, daß das Zerfallsprodukt in die Wismuth (Bi)-Gruppe $V B$ fällt. Hier sind wir nun wieder vor die Aufgabe gestellt, zu entscheiden, ob das, was wir, in Analogie zum früheren, Thorium—Wismuth nennen können, ein stabiles oder instabiles Element ist. Es ließe sich wiederum die eben angegebene Methode anwenden. Eine systematische Untersuchung der Thoriummineralien auf Wismuth wäre notwendig. Wenn das Endprodukt von Thorium mit Wismuth¹ isotop und stabil ist, dann müßte das Verhältnis $\frac{\text{Bi}}{\text{Th}}$ bei Mineralien desselben Alters konstant sein, hingegen für Mineralien verschiedenen Alters in derselben Weise variieren wie

¹ Auf Grund der Analyse von zwei Proben von Brögerit ähnlich jenen, die Prof. Hönigschmid zur Bestimmung des Atomgewichtes von RaG verwendet hat, berechneten die Verfasser das Alter des Mineralies einerseits aus dem Blei-Uran-Verhältnis und andererseits aus dem Wismut-Thorium-Verhältnis. Es ergaben sich in beiden Fällen annähernd dieselben Werte, was dafür spricht, daß Wismut das stabile Endprodukt von Thorium ist.

das Verhältnis $\frac{\text{Pb}}{\text{U}}$ in Uranmineralien. Wenn andererseits das Zerfallsprodukt von Thorium *E* instabil ist, dann könnten die erwähnten Untersuchungen zur Bestimmung der Zerfallskonstanten mit Hilfe der folgenden Gleichung

$$\text{Bi}_t = \text{Bi}_0 + \eta \cdot \text{Th}_t$$

dienen.

Substitution der Resultate von zwei geeigneten Analysen würde zwei Bestimmungsgleichungen ergeben, aus denen man die enthaltene Menge von Bi_0 per 100 g des Minerals und das Gleichgewichtsverhältnis zwischen Thorium—Wismut und Thorium (η) finden könnte. Aus dem Gleichgewichtsverhältnis (η) könnte man wiederum die Halbwertszeit von Thorium—Wismuth berechnen und daraus Schlüsse ziehen, ob der Zerfall sich unter Aussendung von α - und β -Strahlen vollzieht. Im ersteren Falle müßte das entstehende Produkt isotop mit Thallium sein (Atomgewicht 204·4; Gruppe III B); im zweiten Falle isotop mit Polonium (Gruppe VI B).

7. Schlußbemerkungen.

Wenn die Überlegungen des vorstehenden Abschnittes richtig sind, dann liefern sie uns ein Hilfsmittel zur Auswahl des Materials, aus dem sich die Atomgewichte von Uranblei und Thoriumblei bestimmen lassen. Es ist klar, daß die geeignetsten Substanzen im ersteren Falle Minerale mit großem Urangehalt (Uraninit) sein werden, die dabei möglichst frei von Thorium sind. Je älter ferner das Mineral ist, desto geringer wird der Einfluß des Originalbleis sein und um so näher wird das Atomgewicht dem theoretischen Wert 206·0 liegen. Die Anwesenheit von Aktiniumblei wird hingegen stets eine Fehlerquelle sein, und zwar wird sich der Einfluß in der Weise äußern, daß wir stets einen höheren Wert als 206·0 erhalten, wenn, wie vorausgesetzt, das Aktiniumblei ein Atomgewicht von 207 bis 210 hat. Wenn Aktiniumblei stabil ist, wird für genügend alte Mineralien das Mengenverhältnis der beiden Bleisorten konstant sein. Wenn es hingegen instabil ist, dann wird der Einfluß des Aktiniumbleis um so weniger ausmachen, je älter das Mineral ist.

Im Falle von Thoriumblei ist die Sache jedoch nicht so einfach. Natürlich werden hier auch wieder thoriumreiche Mineralien mit möglichst geringem Prozentgehalt von Uran benutzt werden. Ferner werden sich die besten Resultate aus jungen Mineralien ergeben, denn wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist, wird bei wachsendem Alter sich bloß mehr und mehr Uranblei ansammeln und dadurch werden sich die Resultate in der Weise verschieben, daß man einen kleineren als den theoretischen Wert für Thoriumblei (208·4) erhält. Setzen wir voraus, wir hätten ein Mineral mit 60 % Thorium und 0·4 % Uran, das aus dem Kreide- («post cretaceous») Alter, für das das Blei—Uran-Verhältnis wahrscheinlich den Wert 0·01 hat, dann folgt aus den Resultaten des vorhergehenden Abschnittes, daß die Menge von Uranblei, die in 100 g des Minerals vorhanden ist, $0·01 \times 0·4 = 0·0040$ g ist; die Menge des Thoriumbleis wird $60 \times 7 \cdot 10^{-5} = 0·0042$ g sein und die Menge des Originalbleis wird $0·000 x$ g sein. Es wird also in diesem Falle (man wird schwerlich ein Thormineral finden, das weniger Uran enthält) das Atomgewicht an Stelle des theoretischen Wertes 208·4 nur etwas über dem des gewöhnlichen Bleis liegen. Selbst wenn Uranblei gar nicht vorhanden ist, so wird doch die Menge des vorhandenen Originalbleis nicht zu vernachlässigen sein gegenüber dem Maximalwerte der Menge von Thoriumblei und man wird Resultate erhalten, die zwischen 207·1 und 208·4 liegen.

8. Zusammenfassung.

Es wurde eine Reihe von radioaktiven Mineralien auf den Gehalt von Uran, Thorium und Blei untersucht und das Mengenverhältnis, unter dem diese drei Substanzen vorkommen, bestimmt. Unter der Voraussetzung, daß die Zerfallsprodukte von Radium *F* und Thorium *D* beide isotop mit Blei sind, ergibt sich aus diesen Verhältnissen mit einiger Wahrscheinlichkeit, daß Thoriumblei nicht stabil sein kann.

Weitere Überlegungen führen zu dem Resultat, daß es eine Halbwertszeit von zirka 10^6 Jahren besitzt, woraus man weiter folgern kann, daß es ein β -Strahler ist und sich in ein stabiles dem Wismut isotopisches Element verwandeln dürfte.