

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 87

Zur Kenntnis des Atomgewichtes des Ioniums

Von

Otto Hönigschmid und Stefanie Horovitz

Ausgeführt mit Unterstützung der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1916)

Im Jahre 1907 entdeckte Boltwood¹ in Uranmineralien eine radioaktive α -strahlende Substanz, die er als den direkten Vorfahr des Radiums und somit als ein Zerfallsprodukt des Urans ansehen mußte und der er den Namen Ionium gab. In seinem ganzen chemischen Verhalten gleicht dieses so vollständig dem Thorium, daß beide einmal miteinander vermischt in keiner Weise mehr getrennt werden können.

Scheidet man aus Uranerzen das darin stets in kleiner Menge vorhandene Thorium ab, so erweist sich seine Aktivität 10^4 - bis 10^5 -mal größer als die des gewöhnlichen Thoriums aus uranfreen oder uranarmen Erzen. Diese Aktivitätsvermehrung wird bewirkt durch die Beimengung von Ionium, dessen mittlere Lebensdauer um viele Zehnerpotenzen kleiner sein muß als die des Thoriums.

Wenn auch der Physiker mit Hilfe seiner aktinometrischen Methoden das Vorhandensein eines neuen hochaktiven, von Thorium verschiedenen Elementes mit Sicherheit nach-

¹ Boltwood, Amer. J. Sci. (Sill. Journ.), 22, 537 (1906) und 24, 370 (1907).

weisen kann, bleibt es dem Chemiker völlig verborgen, da bisher keine chemische Reaktion gefunden werden konnte, die eine Unterscheidung oder wenigstens partielle Trennung der beiden Elemente ermöglichen würde. Ja nicht einmal die so empfindlichen Methoden der Spektralanalyse lassen einen Unterschied zwischen dem Thorium aus Uranerzen und dem aus uranarmem Monazit erkennen.

Man mußte sich vorläufig mit dem Gedanken befreunden, daß man es hier mit zwei Elementen mit identischen oder besser gesagt nahezu identischen chemischen Eigenschaften zu tun hat, die sich durch ihre verschiedene Radioaktivität unterscheiden, aber überdies noch eine erhebliche Differenz im Atomgewicht aufweisen müssen. Über die Schwierigkeit, welche durch den überraschenden spektroskopischen Befund hereingetragen wurde, konnte man zur Not, wie es ja auch tatsächlich geschah, mit der Annahme hinwegkommen, daß die Lebensdauer des Ioniums viel kleiner sei, als man aus verschiedenen Gründen annehmen zu müssen glaubte, es sich also auch nicht in den für den spektroskopischen Nachweis notwendigen Mengen neben dem Thorium ansammeln könne.

Im Laufe weiterer radioaktiver Forschungen mehrten sich aber die Fälle, daß zwei oder mehrere Elemente als chemisch »nahezu« identisch erschienen, denen man auf Grund ihrer Genesis verschiedene Atomgewichte zuschreiben mußte. Dies führte schließlich zu der Lehre von den Isotopen, mit welchem Namen Soddy¹ solche Elemente bezeichnet, die im periodischen System dieselbe Stelle einnehmen, in ihrem chemischen Verhalten gleich sind, auch im Spektrum keinen Unterschied aufweisen, wohl aber verschiedene Atomgewichte besitzen können. Sie gehören, wie sich Fajans² ausdrückt, derselben Elementenplejade an und sind nach Paneth³ nur verschiedene Arten eines und desselben Elementes.

Diese etwas revolutionierenden, dem Chemiker wenig sympathischen Anschauungen, die an dem chemischen Dogma

¹ Soddy, *Chemie der Radioelemente*, II. Teil, p. 13 (1914).

² Fajans, *Phys. Z.*, 14, 136 (1913).

³ Paneth, *Z. f. phys. Ch.*, 91, 171 (1916).

von der Konstanz der Atomgewichte rüttelten, mußten sich durch Atomgewichtsbestimmungen kontrollieren lassen. Das geschah bereits durch die Atomgewichtsbestimmung des aus Uranerzen isolierten Bleis: Nachdem von uns¹ und anderen² nachgewiesen worden war, daß das aus thorarmen Uranerzen abgeschiedene Blei tatsächlich, wie es die Theorie verlangt, ein niedrigeres Atomgewicht besitzt als gewöhnliches Blei aus uranfreiem Erz, gelang es uns, aus krystallisierten, sehr reinen Uranerzen verschiedener Provenienz ein Blei zu isolieren,³ das, soweit unsere heutigen Methoden reichen, chemisch und spektroskopisch identisch ist mit gewöhnlichem Blei und dennoch das Atomgewicht $Pb = 206.05$ besitzt, gegenüber dem Plumbum commune $Pb = 207.18$. Es ist offenbar das Endprodukt des radioaktiven Zerfalles des Urans, ein Gemisch von RaG und AcE , die beide Isotope des gewöhnlichen Bleis sind.

Ebenso durfte man erwarten, daß sich die Theorie auch im Falle des Isotopengemisches von Thorium und Ionium durch eine Atomgewichtsbestimmung würde prüfen lassen.

Nach der Zerfallstheorie von Rutherford, die durch unsere Atomgewichtsbestimmungen des Urans, Radiums und »Uranbleis« eine experimentelle chemische Bestätigung gefunden zu haben scheint, läßt sich das Atomgewicht des Ioniums zu $Io = 230.0$, respektive 230.18 berechnen, je nachdem man das Atomgewicht des Radiums oder das des Urans zum Ausgangspunkt nimmt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Radium direkt durch α -Strahlung aus Ionium entsteht, dessen Atomgewicht also gleich ist: $Ra + He$ oder $226.0 + 4 = 230.0$, andererseits die Umwandlung von Uran in Ionium von der Aussendung zweier α -Partikeln, also zweier Heliumatome begleitet ist, demnach $Io = U - 2 He = 238.18 - 8 = 230.18$. Demgegenüber ist das Atomgewicht des reinen Thoriums um zirka zwei Einheiten höher.

¹ O. Hönigschmid und St. Horovitz, *M.*, 35, 1557 (1914).

² T. W. Richards und M. E. Lumbert, *Journ. am. ch. soc.*, 36, 819 (1914); M. Curie, *C. r.*, 158, 1676 (1914).

³ O. Hönigschmid und St. Horovitz, *M.*, 36, 355 (1915).

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß Thorium, welches aus Uranerzen abgeschieden wurde und das unbedingt ein Gemisch der beiden Isotope sein müßte, ein Atomgewicht besitzen muß, das niedriger ist als das des gewöhnlichen Thoriums aus Monazit. Die beobachtete Erniedrigung wird um so größer sein, je höher der Gehalt an Ionium ist. Die Menge des letzteren, die sich in uranreichen primären Mineralien, wie Pechblende, ansammeln kann, hängt ab von seiner Lebensdauer und ist derselben proportional. Die sich in der Literatur vorfindenden Angaben über diese Konstante, die ein Hauptcharakteristikum radioaktiver Elemente ist, schwanken zwischen 50.000 und 1,000.000 Jahren, so daß man über den Prozentgehalt an Ionium in einem aus einer bestimmten Menge Uranerz isolierten Thoriumpräparates ganz im unklaren war und deshalb auch zu der oben angedeuteten Annahme eines minimalen Ioniumgehaltes gelangen konnte. Eine vor kurzem veröffentlichte Untersuchung von Soddy macht es aber wahrscheinlich, daß die mittlere Lebensdauer des Ioniums mindestens 100.000 Jahre beträgt, also etwa das 40fache der des Radiums zu 2400 Jahren.

Da im Falle des radioaktiven Gleichgewichtes, welches in primären Uranerzen natürlich erreicht ist, die Mengen der einzelnen in genetischer Beziehung stehenden radioaktiven Elemente im Verhältnis der respektiven Lebensdauern stehen, so sollte in der Pechblende zirka 40mal so viel Ionium als Radium vorhanden sein. Da andererseits Pechblende nur einen minimalen Prozentgehalt an Thorium enthält, wäre anzunehmen, daß dieses tatsächlich zum größten Teil Ionium ist. Ist dies der Fall, so wäre zu erwarten, daß die Atomgewichtsdepression eines solchen Thoriums in den Bereich der Meßbarkeit rückt und sich konstatieren lassen müßte, insofern man über eine Methode verfügt, die es gestattet, Differenzen in den Atomgewichten verschiedener Thoriumpräparate von eventuell nur wenigen Einheiten der ersten Dezimale mit Sicherheit zu konstatieren.

Eine solche zuverlässige Genauigkeit war von der bisher zur Bestimmung des Atomgewichtes des Thoriums üblichen Sulfatmethode nicht zu erwarten, wir glauben sie aber bei

der in vorstehender Mitteilung beschriebenen Analyse des Thoriumbromids erreicht zu haben.

Nachdem so die Methode ausgearbeitet war, konnten wir an das uns hier interessierende Problem, die Bestimmung des Atomgewichtes des aus Uranpecherz isolierten Thoriums, welches ein Isotopengemisch darstellt, herantreten. Die beiden Atomgewichtswerte, der für Thor-Ionium und der für unser reinstes Monazitthorium erhaltene, mußten vergleichbar sein, da beide nach derselben Methode bestimmt waren.

Ausgangsmaterial.

Das Radiuminstitut besitzt ein Thor-Ioniumpräparat, das von Auer v. Welsbach aus jenen Rückständen der Uranfabrik in St. Joachimsthal extrahiert worden war, die seinerzeit für die Darstellung des im Besitze des Institutes befindlichen Radiums gedient hatten. Auer v. Welsbach¹ beschreibt die Herstellung dieses Präparates ausführlich in seiner bezüglichen Mitteilung und signierte es als »Th-Io-Rohoxalat«. Es sind davon zirka 100 g vorhanden.

Die von Exner und Haschek² ausgeführte spektroskopische Untersuchung dieses Präparates ergab, daß neben Thorium noch reichliche Mengen seltener Erden vorhanden sind, ließ jedoch keine einzige Linie erkennen, die dem Ionium zuzuschreiben wäre, ein Befund, der, was den letzten Punkt betrifft, durch eine analoge Untersuchung eines von Boltwood aus radioaktiven Rückständen von St. Joachimsthal abgeschiedenen Thor-Ioniumpräparates durch Russell³ und Rossi³ voll bestätigt wurde.

Es handelte sich uns zunächst darum, das Präparat zu reinigen, d. h. daraus ein chemisch reines »Thoroxyd« zu gewinnen. Prinzipiell erschien zu diesem Zwecke jede Methode anwendbar, die es gestattet, ein Rohthoriumpräparat von den begleitenden seltenen Erden vollkommen zu befreien. Mit Rücksicht auf die Kostbarkeit und die relativ geringe Menge

¹ Auer v. Welsbach, Sitzber. Wiener Akad., 119, 1 (1910).

² Exner und Haschek, Sitzber. Wiener Akad., 121, 1075 (1912).

³ Russell und Rossi, Proc. Roy. Soc. (A), 82, 478 (1912).

der Substanz mußte ein Verfahren gewählt werden, das mit möglichst kleinem Materialverlust arbeitet, zumal wir nur einen Teil des Materials für unsere Untersuchung verwenden konnten, nachdem der Rest als dem Alter nach definiertes Ioniumpräparat für radioaktive Untersuchungen reserviert bleiben sollte.

Wir entschieden uns deshalb für die Jodatmethode von R. I. Meyer,¹ mit welcher wir am schnellsten und rationellsten zu dem angestrebten Ziele zu kommen hofften. Diese Methode, welche Meyer zur quantitativen Bestimmung von Thorium in Mineralien ausgearbeitet hatte, basiert auf der Unlöslichkeit von Thorjodat in einer salpetersauren Lösung von überschüssigem Kaliumjodat. Die vorhandenen seltenen Erden bleiben unter diesen Versuchsbedingungen in Lösung, da ihre Jodate in überschüssigem Fällungsmittel leicht löslich sind. Durch zweimalige Wiederholung der Jodatfällung konnte Meyer, wie seine Beleganalysen zeigen, Thorium aus Monazit quantitativ und rein abscheiden.

Wir verfahren deshalb in der folgenden Weise. Das Rohoxalat wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, aus der verdünnten Sulfatlösung Thorhydroxyd gefällt und dieses in Nitrat verwandelt. Die salpetersaure Lösung wurde bei 70° mit überschüssigem Kaliumjodat gefällt, wobei die Jodmenge so bemessen war, daß sie nicht zur quantitativen Abscheidung des Thoriums ausreichte. Das Thorjodat setzt sich als blendend weißer Niederschlag sehr gut ab und läßt sich durch Dekantation mit verdünnter Kaliumjodatlösung leicht auswaschen. Nach dem Absaugen wurde es in heißer konzentrierter Salpetersäure gelöst, wozu allerdings beträchtliche Mengen der Säure nötig sind. Diese Lösung wurde mit Wasser stark verdünnt und neuerdings mit überschüssigem Kaliumjodat gefällt. Dieses zweimal gefällte Thoriumjodat sollte bereits vollkommen rein sein.

Es wurde in konzentrierter Salzsäure unter Zusatz schwefeliger Säure in Lösung gebracht, wobei sich sehr viel Jod abschied. Um nicht unnötigerweise zu viel Schwefelsäure

¹ R. I. Meyer, Z. f. anorg. Ch., 71, 65 (1911).

und Jodwasserstoff entstehen zu lassen, wurde das Jod nicht reduziert, sondern abfiltriert. Eine Abscheidung von Thorsulfat fand nicht statt. Nunmehr wurde wieder mit Ammoniak Thorhydroxyd gefällt und dieses in Salpetersäure gelöst. Die filtrierte Nitratlösung fällten wir mit reinsten Oxalsäure, lösten das Thoroxalat in einer konzentrierten Lösung von Ammoniumoxalat und schieden es aus dem Komplexsalz wieder durch Salpetersäure ab. Die Umfällung aus der Ammonoxalatlösung wiederholten wir dreimal. Bei der dritten Fällung wurde nach der Vorschrift von B. Brauner¹ mit starker Salpetersäure erhitzt, bis das Oxalat, welches sich zunächst immer als saures Salz in schleimiger Form abscheidet, krystallinisch und damit gut filtrierbar geworden war. Hierbei werden die freie Oxalsäure und auch die Oxalate der verunreinigenden seltenen Erden oxydiert. Brauner erhielt durch Anwendung dieser Methode aus einem Rohthoriumpräparat in einer Operation ein atomgewichtsreines Salz. Es war also zu erwarten, daß durch eine Kombination der Jodat- und der Oxalatmethode vollkommene Reinigung erzielt worden sei.

Die spektroskopische Untersuchung, ausgeführt von Prof. E. Haschek, ergab die vollkommene Identität des so gereinigten Thor-Ioniumpräparates mit unseren reinsten Thoriumfraktionen, die wir für die Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes verwendeten. Prof. E. Haschek teilt uns folgenden Befund mit:

»Die spektroskopische Untersuchung des Thoriumpräparates von Prof. O. Hönigschmid und Dr. Stefanie Horowitz mit der großen Gitteranordnung ergab die spektroskopische Reinheit des Präparates, vor allem die Abwesenheit aller Elemente der seltenen Erden, namentlich auch des Cers. Ebenso rein erwies sich das spektral übrigens mit dem Thorium- identische Thor-Ioniumpräparat. Da wegen der von den Genannten konstatierten Erniedrigung des Atomgewichtes des Thor-Ioniums gegenüber dem Thorium von vornherein der Verdacht auf Anwesenheit von Elementen mit niedrigerem Atomgewicht nicht von der Hand zu weisen war, wurde

¹ B. Brauner, Journ. chem. Soc., 73, 951 (1898).

einem als spektroskopisch rein erkannten Thorium ein Zusatz Cerium, das in Spuren spektroskopisch schwer nachweisbar ist, zugegeben, so daß ein Ceratom auf 500 Thoratome entfiel. Diese geringfügige Beimengung war in vergrößerter Projektion der Spektralaufnahme gut nachweisbar.«

Dieses stark radioaktive Thor-Ionium war also vom chemischen Standpunkte aus als vollkommen reines Thorium anzusehen, unterschied sich von diesem weder chemisch noch spektroskopisch, sondern lediglich durch seine viel stärkere α -Aktivität. Nur sein Atomgewicht mußte niedriger sein als das des gewöhnlichen Thoriums aus Monazit, wofern so viel von dem Ionium vorhanden war, daß die durch seine Anwesenheit bewirkte Atomgewichtsdepression konstatierbar wurde.

Atomgewichtsbestimmung.

Wir führten die Atomgewichtsbestimmung genau in derselben Weise aus, wie wir sie für Thorium ausgearbeitet und in der vorstehenden Abhandlung beschrieben haben. Es wurden dieselben Apparate und dieselben Reagenzien verwendet, auch die Arbeitsweise war die gleiche, so daß sich eine Beschreibung derselben erübrigt und der Verweis auf die zitierte Mitteilung genügen möge.

Das geschmolzene Thor-Ioniumbromid unterschied sich von dem gewöhnlichen Thorbromid außer durch seine starke Aktivität auch noch schon äußerlich dadurch, daß es im Dunkel intensiv blauviolett leuchtet, genau wie das Radiumbromid.

Die Analysen, ausgeführt nach den beiden üblichen Methoden zur Bestimmung der Verhältnisse $\text{Th-IOBr}_4 : 4 \text{ Ag}$ und $\text{ThBr}_4 : 4 \text{ AgBr}$, gaben die folgenden Resultate.

Verhältnis von $\text{Th-IOBr}_4 : 4 \text{ Ag}$.

$$\text{Ag} = 107 \cdot 880$$

$$\text{Br} = 79 \cdot 916$$

Nummer der Analyse	Gewicht des geschmolzenen Th-IOBr_4 im Vakuum	Gewicht des Ag im Vakuum	$\text{Th-IOBr}_4 : 4 \text{ Ag}$	Atomgewicht von Th-IO
1	3·21504	2·51702	1·27732	231·525
2	2·73569	2·14178	1·27730	231·515
3	4·27574	3·34762	1·27725	231·494
	10·22647	8·00642	1·27720	Mittel 231·507

Verhältnis von $\text{Th-IOBr}_4 : 4 \text{ AgBr}$.

$$\text{Ag} = 107 \cdot 880 \quad \text{Br} = 79 \cdot 916$$

Nummer der Analyse	Gewicht des geschmolzenen		Th-IOBr ₄ : 4 AgBr	Atomgewicht von Th-IO
	Th-IOBr ₄ im Vakuum	Gewicht des AgBr im Vakuum		
1 a	3·21504	4·38166	0·733749	231·517
2 a	2·73569	3·72848	0·733728	231·501
3 a	4·27574	5·82751	0·733716	231·492
	10·22647	13·93765	0·733731	Mittel 231·503

Diskussion der Resultate.

Es ergibt sich also auf Grund dieser sechs Bestimmungen das Atomgewicht des aus Uranpecherz abgetrennten, nach chemischem und spektroskopischem Befund vollkommen reinen Thoriums zu $\text{Th} = 231 \cdot 51 \pm 0 \cdot 0135$. Dieser Wert ist um 0·6 Einheiten niedriger als der von uns für Thorium aus Monazit ermittelte $\text{Th} = 232 \cdot 12$.

Eine Verunreinigung unseres Analysenmaterials durch irgendwelche bekannten Elemente mit niedrigerem Atomgewicht, welche die beobachtete Atomgewichtsdepression erklären könnte, erscheint nach der Art der Reinigung und der spektroskopischen Prüfung des Präparates wohl ausgeschlossen, so daß die Annahme sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt, man habe es hier tatsächlich mit einem untrennbaren Gemisch zweier Isotope, nämlich Thorium und Ionium, zu tun, die, soweit konstaterbar, chemisch und spektroskopisch identisch sind, jedoch im Atomgewichte erhebliche Differenzen aufweisen.

Nimmt man auf Grund der Zerfallstheorie das Atomgewicht des Ioniums zu $\text{Io} = 230 \cdot 0$ an in Übereinstimmung mit dem des Radiums, so würde sich aus dem ermittelten Werte $\text{Th-IO} = 231 \cdot 50$ und dem Atomgewicht des reinen Thoriums $\text{Th} = 232 \cdot 12$ ein Ioniumgehalt von zirka 30% für das untersuchte Präparat berechnen.

Es wäre damit durch die vorliegende Untersuchung in einem zweiten Falle der experimentelle Beweis erbracht, daß

Proben ein und desselben Elementes, die, soweit unsere chemischen und spektroskopischen Hilfsmittel heute reichen, als identisch angesehen werden müssen, je nach ihrer Provenienz verschiedene Atomgewichte besitzen können.

Zusammenfassung.

Ein von Auer v. Welsbach aus Uranerzrückständen von St. Joachimsthal isoliertes Thorium-Ionium-Rohoxalat, das nach spektroskopischer Untersuchung neben Thorium noch erhebliche Mengen verschiedener seltener Erden enthielt, in dessen Spektrum jedoch keine neuen Linien zu erkennen waren, die dem Ionium zugeschrieben werden könnten, wurde durch Kombination der Jodatmethode von R. I. Meyer mit der Oxalatmethode von B. Brauner gereinigt.

Das so erhaltene reine Thor-Ioniumpräparat war spektroskopisch und chemisch vollkommen identisch mit den reinsten Fraktionen von gewöhnlichem Thorium, die für die Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes verwendet worden waren.

Sein Atomgewicht wurde durch Analyse des Bromids bestimmt nach Methoden, die für gewöhnliches Thorium ausgearbeitet worden waren.

Das erhaltene Thor-Ioniumbromid leuchtet im Dunkeln intensiv blauviolett und unterscheidet sich dadurch sowie durch seine stärkere α -Aktivität von gewöhnlichem Thoriumbromid.

Sechs Bestimmungen des Atomgewichtes, ausgeführt nach zwei unabhängigen Methoden, gaben die folgenden Resultate:

10·22647 g Thor-Ioniumbromid verbrauchten zur Ausfällung des Halogens 8·00642 g Silber und gaben 13·93765 g Silberbromid, woraus sich das Atomgewicht Th-Io = 231·51 \pm 0·0135 berechnet.

Das untersuchte Thor-Ioniumpräparat besitzt demnach das Atomgewicht

$$\text{Th-Io} = 231\cdot51,$$

wenn $Ag = 107.88$ und $Br = 79.916$ angenommen werden. Die Differenz zwischen diesem Atomgewichtswert und dem des gewöhnlichen Thoriums aus Monazit, $Th = 232.12$, beträgt somit 0.61 Einheiten. Aus diesen beiden Atomgewichtszahlen berechnet sich der Ioniumgehalt des untersuchten Thor-Ioniumpräparates zu zirka 30% .
