

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXII. Jahrgang.

Heft 9.

26. Februar 1909.

### Neuere Forschungen auf dem Gebiete der Radioaktivität<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. FERD. HENRICH.

(Eingeg. d. 19./1. 1909.)

Die Radiochemie steht unter dem Zeichen einer Hypothese, die annimmt, daß auch Atome, ähnlich wie Moleküle, gesetzmäßig zerfallen können. Die Radioaktivität ist dann eine Folge oder doch Begleiterscheinung dieses Atomzerfalles.

Ob die Atome aller Elemente eines solchen Zerfalls fähig oder zum Teil schon Produkte desselben sind, ist noch sehr zweifelhaft. Man kann für eine solche Annahme verschiedene Gründe anführen, sie sind aber nicht stichhaltig.

Der Zerfall von Kupfer in Alkalien, besonders in Lithium, den R a m s a y inaugurierte, findet nach neueren Untersuchungen nicht statt. Bekanntlich haben W. R a m s a y und A. T h. C a m e r o n Radiumemanation auf Kupferlösung einwirken lassen<sup>2)</sup>. Dabei entstand Argon und in wiederholten, vorsichtig ausgeführten Untersuchungen konnten beide Forscher aus den Lösungen geringe Mengen Li abscheiden, die vorher nicht darin vorhanden waren. Man schloß aus diesen Versuchen auf eine Umwandlung des Kupfers in niedere Elemente derselben Familie des periodischen Systems. Frau S. C u r i e hat in Gemeinschaft mit Frl. G l e d i t s c h die Versuche R a m s a y s und C a m e r o n s nachgeprüft, konnte sie aber nicht bestätigen<sup>3)</sup>. Der Irrtum der englischen Forscher wurde dadurch verursacht, daß es schwerer ist, als man vermuten konnte, chemische Verbindungen frei von Lithium zu bekommen. Im destillierten Wasser, in allen Reagenzien und besonders auch in Kupfersalzen läßt sich Li nachweisen. Ja, als Frau C u r i e und Frl. G l e d i t s c h Li-freie Reagenzien in einem Glasgefäß 24 Stunden lang stehen ließen, waren die Reagenzien lithiumhaltig und analog war auch in Quarzgefäßen stets Li nachweisbar. Darum arbeiteten die französischen Forscherinnen in Platingefäßen. Ganz konnten sie die Kupferlösungen, die sie mit Radiumemanation in Berührung brachten, nicht von Lithium befreien. Doch erhielten sie zuletzt ein Präparat, bei dem man im Rückstand aus 50 g Kupfersalz zwar Li noch gerade erkennen konnte, nicht aber im Rückstand aus 2 g des Salzes. Mit diesem Präparate wieder-

1) Hier können nur die wichtigsten Forschungen, soweit sie für den Chemiker von Interesse sind, besprochen werden. Ausführlichere Zusammenfassungen s. W. M a r k w a l d , „Die Radioaktivität“, Berl. Berichte 41, 1524, ferner H. G r e i n a c h e r , „Die neueren Fortschritte auf dem Gebiete der Radioaktivität“, Braunschweig 1908.

2) S. diese Z. 21, 139, 1304 (1908).

3) Compt. r. d. Acad. d. sciences 147, 345 (1908).

holten sie in Platingefäßen die Versuche von R a m s a y und C a m e r o n mit den gleichen Mengen wie jene Forscher. Sie erhielten aber jetzt Rückstände, die frei von Li und Na waren.

Auch R a m s a y und C a m e r o n haben ihre Versuche in Quarzgefäßen wiederholt und dabei ebenfalls Li nicht nachweisen können. Es findet also keine Transmutation von Kupfer in Lithium und Natrium statt.

Aber beim Uran, Aktinium und Thorium finden fortwährend Umwandlungen statt, wobei sich Zwischenglieder, sog. Metabolen, bilden. Jede Metabol ist durch eine für sie allein charakteristische Konstante, die sog. „Radioaktivitätskonstante“  $\lambda$  charakterisiert. Früher glaubte man, daß diese Konstante von äußeren Einflüssen unabhängig wäre. Nach neueren Untersuchungen von M a k o w e r und R u s s<sup>4)</sup>, sowie von W. E n g l e r<sup>5)</sup> hat sie indessen einen ganz geringen Temperaturkoeffizienten.

Man hat nun das meßbare Strahlungsvermögen eines radioaktiven Elementes proportional der Zahl der Atome gesetzt, die von ihm vorhanden sind. Dann folgt die Gleichung:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}.$$

$N_t$  bedeutet die Zahl der Atome nach der Zeit  $t$ ,  $N_0$  die im Anfang vorhandene Atomzahl,  $e$  ist die Basis der natürlichen Logarithmen. Die Radioaktivitätskonstante  $\lambda$  gibt dann den Bruchteil der in einer Sekunde sich umwandelnden Atome an. Ihr reziproker Wert  $1/\lambda$  ist aber die durchschnittliche Lebensdauer des betreffenden Radioelements.

Anstatt durch die Konstante  $\lambda$  läßt sich der Grad des Atomzerfalls auch durch die Zeit kennzeichnen, in der die Hälfte der anfangs vorhandenen Atome zerfallen ist. Diesen Wert nennt man die „Halbierungskonstante“ H C. Sie läßt sich leicht aus  $\lambda$  berechnen, indem man diese Zahl in die Zahl 0,693 147 19 dividiert. Also :

$$H C = \frac{0,693\ 147\ 19}{\lambda}.$$

Nach wie vor gelten Uran, Aktinium und Thorium als primär radioaktive Elemente, und jedes von ihnen hat seine Zerfallsreihe. Während Th durchaus unabhängig von den anderen ist, scheint das Aktinium ähnlich wie das Radium ein Zerfallsprodukt des Urans zu sein. Indessen hat man bündige Beweise für diese Vermutung noch nicht erbringen können.

In der Zerfallsreihe, die von Uran zum Radium führt, ist inzwischen eine neue Metabol entdeckt und sichergestellt worden, das Ionium. Vorher nahm man an, daß Uran X direkt in Ra zerfällt, aber nach der Zerfallsperiode des Uran X hätte

4) Proc. royal Soc. 79, 158 (1907).

5) Ann. d. Phys. [4] 26, 483 (1908).

man erwarten müssen, daß sich aus 100 g Uran X nach wenigen Wochen nachweisbare Mengen von Radium oder Radiumemanation bilden. Boltwood<sup>6)</sup>, der dieser Frage nachging, fand aber, daß sich auch nach einem Jahre noch keine Spur von Radiumemanation nachweisen ließ. Er vermutete deshalb, daß zwischen dem kurzlebigen Ur X und dem Ra mindestens noch ein langlebiger Zwischenkörper existieren müsse. Als man die Uranerze daraufhin untersuchte, fanden Boltwood<sup>6)</sup>, sowie auch Markwald und Keetman<sup>7)</sup> in der Tat diese Metabole im Ionium. O. Hahn zeigte ziemlich gleichzeitig<sup>8)</sup>, daß Ionium auch als Verunreinigung käuflicher Thoriumpräparate vorkommt. In seinen Reaktionen steht das Ionium dem Thorium am nächsten. Scheidet man es frisch ab, so emaniert es nicht. Nach einigen Wochen hat es aber bereits nachweisbare Mengen von Radiumemanation abgeschieden. Ionium sendet  $\alpha$ -Strahlen von geringem Durchdringungsvermögen und außerdem  $\beta$ -Strahlen aus. Im übrigen ist die Zerfallsreihe, die vom Uran über Radium zum Polonium führt, unverändert geblieben, so daß sie augenblicklich wie folgt aussieht:

	Halbwirkungs-konstante	Ausgesendete Strahlen
Uran	$6.8 \cdot 10^9$ Jahre	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Uran X	22 Tage	$\beta$ , $\gamma$ -Strahlen
⋮		
Ionium	?	$\alpha$ , $\beta$ -Strahlen
↓		
Radium	2600 Jahre	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Emanation	3.75 Tage	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Radium A	3 Minuten	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Radium B	26 Minuten	$\beta$ -Strahlen
↓		
Radium C	19 Minuten	$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -Strahlen
↓		
Radium D	40 (?) Jahre	strahlenlos
↓		
Radium E <sub>1</sub>	6 Tage	strahlenlos
↓		
Radium E <sub>2</sub>	4.8 Tage	$\beta$ -Strahlen
↓		
Polonium	140 Tage	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Blei (?)		

In der Aktiniumreihe ist seit der Entdeckung des Radioaktiniums durch O. Hahn kein

neues Zwischenglied aufgefunden worden, so daß die Reihe momentan folgendes Aussehen hat:

	Halbwirkungs-konstante	Strahlung
Aktinium	?	strahlenlos
↓		
Radioaktinium	19.5 Tage	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Aktinium X	10.2 Tage	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Emanation	3.9 Sekunden	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Aktinium A	36 Minuten	strahlenlos
↓		
Aktinium B	2.15 Minuten	$\alpha$ - u. $\beta$ -Strahl.
↓		
Aktinium C (?)	12 Tage (?)	?

In der Thoriumreihe entdeckte O. Hahn schon vor mehreren Jahren das Radlothorium und bald darauf zwischen ihm und dem Thorium das Mesothorium, welch letzteres wieder aus zwei Körpern besteht, die Hahn als Mesothorium 1 und Mesothorium 2 unterscheidet. Das Thorium B dieser Zerfallsreihe erwies sich ebenfalls nicht als einheitlich, sondern wurde in Thorium B und Thorium C zerlegt, welch letzteres außerordentlich rasch zerfällt.

	Halbwirkungs-konstante	Strahlung
Thorium	$> 10^{10}$ Jahre	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Mesothorium	7 (?) Jahre	$\beta$ -Strahlen
↓		
Radiothorium	737 Tage	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Thorium X	3.64 Tage	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Emanation	54 Sekunden	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Thorium A	10.6 Stunden	$\beta$ -Strahlen
↓		
Thorium B	55 Minuten	$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -Strahlen
↓		
Thorium C	wenige Sek. (?)	$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -Strahlen

Ein häufig auftretendes Zerfallsprodukt radioaktiver Umwandlungen sind die  $\alpha$ -Strahlen. Sie wurden dadurch in den Vordergrund des Interesses gerückt, und eine Unzahl von Arbeiten hat sich in den letzten Jahren mit ihnen beschäftigt. Wir können hier nur die Resultate einiger besonders wichtiger Arbeiten wiedergeben. Daß die  $\alpha$ -Strahlen materieller Natur sind, darüber war man sich schon längst klar, und die Behauptung, daß sie elektrisch geladene Heliumatome sind, tauchte gleichzeitig mit der Atomzerfallshypothese auf. Lange war

<sup>6)</sup> Am. Journ. Science [4] 20, 239 (1905).

<sup>7)</sup> Berl. Berichte 41, 49 (1908).

<sup>8)</sup> Berl. Berichte 40, 4415 (1907).

eine befriedigende Antwort auf diese grundlegende Frage nicht zu finden, erst neuerdings ist man zu der Überzeugung gekommen, daß die  $\alpha$ -Strahlen Heliumatome sind, die eine doppelte elektrische Ladung besitzen.

Die  $\alpha$ -Teilchen werden mit mehr oder weniger großer Geschwindigkeit abgeschleudert und fliegen in den Raum hinein. Sie prallen an Gasmoleküle usw. an und verlieren dadurch viel von ihrer Geschwindigkeit, während sie gleichzeitig das umgebende Gas ionisieren. Es hat sich nun gezeigt, daß von einem dahinfliegenden  $\alpha$ -Teilchen desto mehr Gasionen gebildet werden, je größere Strecken das Teilchen schon durchlaufen hat. In einer gewissen Entfernung verlieren jedoch die  $\alpha$ -Teilchen fast plötzlich die Fähigkeit, weitere Ionen zu bilden. Ihre Geschwindigkeit ist dann keineswegs = 0, sondern sie ist immer noch relativ beträchtlich. Die Strecke, längs deren  $\alpha$ -Teilchen ionisierend wirken können, heißt „Reichweite“, und es ist klar, daß schneller fortgeschleuderte  $\alpha$ -Teilchen eine größere Reichweite haben, als langsamer sich bewegende. Ist aber die Geschwindigkeit bis zu einem bei allen  $\alpha$ -Teilchen gleichen Betrag gesunken, dann hört das Ionisierungsvermögen fast plötzlich auf. Die Reichweite ihrer  $\alpha$ -Strahlen ist nun für verschiedene Radioelemente eine charakteristische Größe geworden und durch die Messung derselben kann man verschiedene Metabolen unterscheiden und charakterisieren.

Ingeniöse Methoden, die  $\alpha$ -Teilchen zu zählen, und wichtige Arbeiten über die  $\alpha$ -Teilchen, sind neuerdings von Regener<sup>9)</sup>, sowie von Rutherford und Geiger<sup>10)</sup> u. a. angegeben worden. —

Bekanntlich ist von der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien eine Kommission ernannt worden, die dafür zu sorgen hat, daß eine größere Menge verfügbaren Rückstände der Uranfabrikation in St. Joachimsthal sachgemäß auf die radioaktiven Bestandteile verarbeitet und dann von bewährten Forschern systematisch wissenschaftlich untersucht wird. Diese Kommission hat in diesem Jahre mit ihren Publikationen begonnen und deren vier bereits herausgegeben<sup>11)</sup>.

Die Aufarbeitung von 10 000 kg Rückständen aus 30 000 kg Uranpecherz geschah in der chemischen Fabrik der österreichischen Gasglühlicht- und Elektrizitätsgesellschaft unter Leitung von Dir. L. H a i t i n g e r und Dr. K. U l r i c h. Über den Gang dieser Verarbeitung ist S. 2330 des Jahrgangs 1908 dieser Z. referiert worden. Es wurden acht Fraktionen erhalten, die so viel Ra enthielten, als 3 g  $\text{RaCl}_2$  entsprechen. Die reinste Fraktion, die l. c. „Kopf“ genannt ist, betrug 1,05 g und hatte ein Atomgewicht von 225<sup>12)</sup>.

<sup>9)</sup> Verhandl. d. Deutschen Physikal. Ges. **10**, 78 (1908).

<sup>10)</sup> Proc. royal Soc. **81**, 141 (1908) u. Physikal-Zeitschr. **10**, .1 (1909); Proc. royal Soc. **81**, 162.

<sup>11)</sup> Wiener Monatshefte **29**, 628, 853, 995, 1013 (1908).

<sup>12)</sup> Über die Verarbeitung der anderen radioaktiven Stoffe ist noch nichts verlautet. — In Nogent-sur-Marne hat A r m e t t e L i s l e ein industrielles Unternehmen gegründet, in dem aufgearbeitet werden: Pechblende, Autunit, Chalkophyllit, Pyromorphit, Carnotit und Thorianit.

Mit einem Teil dieser Fraktion bestimmten E. v. S c h w e i d l e r und V. F. H e b<sup>13)</sup> die Wärmeentwicklung des Radiums. Sie arbeiteten mit einem Differentialcalorimeter mit Kompensation durch Stromwärme und thermoelektrischer Temperaturmessung. Es ergab sich, daß 1 g metallisches Radium in 1 Stunde 118,0 Grammcalorien entwickelt. Dieser Wert ist mit einer Unsicherheit von 1,4% behaftet.

Eine Frage von grundlegender Wichtigkeit war die Neubestimmung des Atomgewichts des Radiums. Sie ist von Frau S. C u r i e<sup>14)</sup> ausgeführt worden und ergab den Wert 226,2. T. E. Thorpe<sup>15)</sup> fand mit kleineren Mengen im Mittel aus 3 Bestimmungen 227. Doch ist der Wert von Frau Curie zuverlässiger, weil sie mit größeren Mengen Material arbeiten konnte. Die internationale Atomgewichtskommission hat den Wert des Atomgewichts des Radiums nach Frau Curies Analysen zu 226,4 berechnet<sup>16)</sup>.

Merkwürdige Verhältnisse fand man in betreff der Selbstzersetzungs des Radiumbromids. Von der Radiumkommission der Wiener Akademie wurden W. R a m s a y 0,5 g reines  $\text{RaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu wissenschaftlichen Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Dr. B r i l l brachte sie persönlich nach London. Aber da zeigte es sich, daß das, was in Wien 0,5 g gewogen hatte, in London nur noch 0,388 g schwer war, obwohl nichts weggekommen sein konnte. Die Lösung dieses Rätsels ergab sich aus der Beobachtung, daß das Präparat sich nun nicht mehr völlig in Wasser löste und beim Übergießen mit Bromwasserstoffsaure aufbrauste. Das wasserhaltige Salz hatte von selbst sein Wasser abgespalten und auch Brom verloren, für das Kohlensäure in das Molekül eintrat. Eine Bestimmung ergab, daß den 0,388 g selbstzersetzten Salzes 0,4547 g  $\text{RaBr}_2$  und 0,4971 g  $\text{RaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsprachen.

Bei der Auflösung des Wiener Radiumbromids in Wasser entwickelte sich Gas. 1,312 ccm dieses Gases enthielten 0,015 ccm  $\text{CO}_2$ , 0,047 ccm  $\text{H}_2$ , 1,125 ccm  $\text{O}_2$  und 0,125 ccm  $\text{N}_2 + \text{He} + \text{Neon}$ .

Die Emanation des Radiums wird von verschiedenen Substanzen leicht absorbiert. Kohle z. B. nimmt sie schon bei Zimmertemperatur völlig auf. E. H e n r i o t hat diese Erscheinung genauer verfolgt. Er ließ Cocosnusskohle zuerst in der Kälte Radiumemanation absorbieren. Dann wurde sie in einem geschlossenen Gefäß auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und das Gefäß mit einem evakuierten größeren Raum verbunden. Die da hinein abgegebene Menge Emanation wurde mit dem Elektroskop bestimmt. Bei  $18^\circ$  ist die Abgabe noch praktisch = 0, bei  $350^\circ$  ist sie vollständig.

Eine Neubestimmung der Halbwertskonstante der Radiumemanation ergab den Wert 3.75 Tage.

Sorgfältiger als früher haben W. R a m s a y und A. T. h. C a m e r o n<sup>17)</sup> die Einwirkung von Radiumemanation auf Wasser studiert. Eine Einwirkung auf Wasserdampf war nicht festzustellen, aber flüssiges Wasser wurde energisch zerstetzt. Die

<sup>13)</sup> Wiener Monatshefte **29**, 853 (1908).

<sup>14)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **145**, 422.

<sup>15)</sup> Proc. royal Soc. **80**, 298.

<sup>16)</sup> S. Z. f. Elektrochem. **1909**, Heft 1.

<sup>17)</sup> J. chem. soc. **93**, 966, 992 (1908).

Forscher erhielten 12,638 ccm Gas, die aus 8,837ccm H<sub>2</sub>, 3,509 ccm O<sub>2</sub> und 0,292 ccm CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> + Edelgas bestanden. Der von Holzkohle nicht absorbierte Teil des Stickstoffrückstandes zeigte das Helium- und Neonspektrum. Wasser wird also durch Radiumemanation vorzugsweise in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt. Aber auch die Anwesenheit des Neons ist nach den Forschern auf eine Transmutation des Wassers durch Radiumemanation zurückzuführen. Die Radiumemanation vermag aber nicht nur flüssiges Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerlegen, sie kann auch Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser vereinigen, und wie hiermit ist es mit vielen Reaktionen, die die Radiumemanation hervorbringt. Kohlensäure wird von ihr in Sauerstoff und Kohlenoxyd verwandelt. Kohlenoxyd verwandelt sich in Berührung mit ihr in Kohlenstoff, Sauerstoff und Kohlensäure. Ammoniak zerstellt sich zu Stickstoff und Wasserstoff, Salzsäure zu Wasserstoff und Chlor. In allen diesen Fällen vereinigen sich aber die Zersetzungprodukte unter dem Einfluß der Emanation in geringem Betrag wieder.

Ramsay und Cameron hatten das Volumen der Emanation pro 1 g Radium zu ca. 7,07 cmm bestimmt. Dieser Wert stimmt nicht mit Berechnungen, die E. Rutherford im Sinne der Atomzerfallstheorie anstellte. Unter der üblichen Annahme, daß 1 Radiumatom beim Zerfall ein  $\alpha$ -Teilchen aussendet und damit zu einem Atom Emanation wird und unter der weiteren Annahme, daß ein  $\alpha$ -Teilchen doppelte Ionenladung besitzt, ergibt sich für 1 g Radium eine Emanationsmenge von 0,4 cmm.

Um die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung aufzuklären, hat Rutherford die Frage experimentell studiert<sup>18)</sup> und kam zu Resultaten, die wieder zeigen, wie außerordentlich schwierig es ist, ganz reine Verbindungen in geringerer Menge herzustellen.

Schon Ramsay und Soddy hatten bei der Herstellung reiner Emanation eine merkwürdige Beobachtung gemacht. Bei einem Versuch erfuhr die Emanation in den ersten Stunden eine schnelle Kontraktion, dann zog sie sich langsam zusammen. Bei einem zweiten Versuch fand aber eine fortgesetzte Volumenzunahme der Emanation statt. Ramsay und Cameron wiederholten die Versuche und fanden, daß die Emanation in allen Fällen in einem kurzen Zeitabschnitt eine schnelle Volumenänderung erleidet, und daß darauf eine langsame Änderung folgt, entsprechend dem Verlust an elektrischer Aktivität.

Auch Rutherford konnte diese Beobachtungen bestätigen und bemerkte sowohl Volumverminderung wie Volumenzunahme. Manchmal vergrößerte sich das Volumen auf den doppelten ursprünglichen Wert, worauf dann langsame Kontraktion folgte. Rutherford fand nun, daß auch bei sehr sorgfältiger Reinigung im Restvolumen nur ca. 20% reine Emanation waren, und kam zu der Überzeugung, daß die erwähnten Volumänderungen in vielen Fällen in keiner direkten Beziehung zu den Volumänderungen der Emanation standen. Eine

stichhaltige Erklärung für die in Frage stehende Erscheinung konnte er noch nicht geben, doch erscheint es augenblicklich am wahrscheinlichsten, daß die Emanation auf die mit ihr vermischten Verunreinigungen einwirkt. Das kleinste Volumen, das bei Beginn eines Versuches beobachtet wurde, war 0,8 cmm pro Gramm Radium, das kleinste nach der Kontraktion beobachtete Volumen betrug 0,58 cmm für die gleiche Menge. Das spricht mehr für Rutherford's Berechnung als für Ramsay-Cameron's Resultat.

In allen Fällen gehörte das Gas, welches die Emanation in hoher Konzentration enthält, dem Boyle'schen Gesetze.

Von großem physikalischen und geologischen Interesse war es, zu erfahren, in welcher Menge radioaktive Substanzen auf der Erde verbreitet sind. Als man berechnete, wieviel Radium in der Erde enthalten sein müßte, damit der Wärmeverlust der Erde gedeckt werde, ergab sich, daß hierzu die Anwesenheit von 1 g Radium in 50 Milliarden Kilogramm Erde nötig wäre. Die wirklich vorhandene Menge müßte aber nach den bis jetzt möglichen Schätzungen zwanzigmal größer sein, wenn man die ganze Masse der Erde in Betracht zieht. Man glaubte deshalb, daß das Radium nur in der Erdrinde sitzt, und F. Henrich fand<sup>19)</sup>, daß ein Tiefengestein wie Lava des letzten großen Vesuviusausbruchs auch nach einjährigem Aufbewahren noch völlig inaktiv war.

Außer Radium befinden sich nun noch andere radioaktive Substanzen, besonders Thorium, in der Erde, und die Menge des letzteren, auf die ganze Erdmasse berechnet, könnte eine noch etwa zwanzigmal größere Wärmemenge hervorbringen, wie die des Radiums, so daß sich aus diesen Berechnungen viel mehr Wärme ergibt, als beobachtet wird. Wenn nur die Erdkruste das radioaktive Material bergen sollte, so müßte die radioaktive Zone darin unwahrscheinlich dünn sein. Man hilft sich deshalb mit der Hypothese, daß radioaktive Substanzen auch in größerer Tiefe vorhanden sind, daß aber durch den zunehmenden Druck in zunehmender Tiefe die radioaktive Umwandlung zurückgedrängt werde, an einem Punkte völlig aufhöre, ja von da an nach dem Mittelpunkt der Erde zu in umgekehrtem Prozeß, also unter Wärmeabsorption verlaufe<sup>20)</sup>.

Da nun überall auf der Oberfläche der Erde Radioaktivität vorhanden ist, so geht diese auf alle Gegenstände über und macht sie in geringem Maße scheinbar strahlend. So können leicht Täuschungen hervorgerufen werden. Die oft diskutierte Aktivität des Bleies stammt nach neueren Untersuchungen von Elster und Geitel<sup>21)</sup> von einer geringen Menge von Polonium.

Schon früh fand man, daß radioaktive Emanationen in größerer Konzentration im Erdboden vorhanden sind, wo sie in den Poren der Erdmasse festgehalten werden. Von hier gehen sie teils in die Luft, teils in Wässer über, die diesen Boden durchfließen. So kommt es, daß die allermeisten Quellen radioaktiv sind. Es zeigt sich nun, daß verwandte

<sup>18)</sup> Z. f. Elektrochem., 1907.

<sup>20)</sup> Levin, Zeitschr. f. Elektrochemie 1907.

<sup>21)</sup> Z. physikal. Chem. 7, 841.

Quellen auf engem Terrain ganz verschieden in ihrer Aktivität sein können, und daß auch die Aktivität einer und derselben Quelle fortwährenden Schwankungen unterworfen ist.

Besonders stark radioaktiv erwiesen sich aber verschiedene Heilquellen. Jahrhunderte lang berühmt sind die Thermen von Gastein. Da ihr Wasser fast keine fixen Bestandteile enthält, so war die Heilkraft rätselhaft, zumal man Klima, veränderter Lebensweise usw. die hauptsächliche heilende Wirkung nicht zuschreiben wollte. Nun zeigte es sich, daß das Wasser der meisten Gasteiner Quellen überhaupt stark radioaktiv ist. Weiter zeigte es sich an mehreren Orten, wo eine Anzahl verwandter Heilquellen entspringen, daß an den am stärksten radioaktiven Quellen sich Ruinen römischer Badhäuser befanden. Von den Bergleuten von St. Joachimsthal wird behauptet, daß bei ihnen Gicht, Rheumatismus und Neuralgien fast nicht vorkommen, obwohl sie Durchnässungen und Erkältungen ebenso ausgesetzt sind wie andere Bergleute. Dies und anderes nährte den Glauben, daß die Radioaktivität die Heilkraft ganz oder zum Teil bedinge. Nach wissenschaftlichen Untersuchungen scheint Radiumemanation in gewissen Fällen eine spezifische Wirkung bei kranken Menschen auszuüben, aber in vielen Fällen kommt die Radioaktivität bei Heilquellen für deren therapeutischen Wert nicht in Betracht.

Die Untersuchungen von Quellen auf Radioaktivität sind in mehrfacher Hinsicht von Wichtigkeit und gehören heutzutage zur vollständigen Charakteristik dieser Naturgebilde. Sie haben freilich nur dann wissenschaftlichen Wert, wenn sie sachgemäß ausgeführt werden. Alle Vorbereidungen hierfür sind längst gegeben. Im Fontaktoskop von Engler und Sieeking besitzen wir ein sehr leicht zu handhabendes, bequem zu transportierendes Instrument, und in betreff der Einheiten haben Maches Vorschläge sich als sehr zweckmäßig erwiesen. Man mißt danach, in unserem Falle elektrometrisch, die Stärke desjenigen Sättigungsstromes, den die in einem Liter Wasser gelöste Emanation hervorruft und drückt sie in  $1/1000$  elektrostatischen Einheiten aus. Die alleinige Angabe des Voltabfalles, den die Emanation von 1 l Wasser in einer Stunde durch Ionisierung eines bestimmten Luftvolumens hervorruft, genügt auch nach den üblichen Korrekturen nicht. Es ist unbedingt nötig, die Werte in absolutem Maße zu geben, da sie sonst nicht allgemein vergleichbar sind. Die neueren Untersuchungen, soweit sie mir bekannt geworden sind, haben dieser Notwendigkeit auch Rechnung getragen. Nur im chemischen Laboratorium Fresenius' in Wiesbaden bestimmt man den Voltabfall, den die Emanation von 362 ccm Wasser nach Ionisierung des zwanzigfachen Luftvolumens hervorbringt, so, wie es ganz im Anfang bei solchen Untersuchungen üblich war, und gibt das Resultat nicht in absoluten elektrostatischen Einheiten. Darum sind die Untersuchungen auf Radioaktivität, die meist H. Fresenius, z. T. auch E. Hintz ausgeführt haben, in dieser Form fast wertlos, jedenfalls von keiner wissenschaftlichen Bedeutung. Das bezieht sich auf die Untersuchungen der Lindenquelle zu Birresborn in der Eifel (1906), des Glashäger Mineralbrunnens (1907), des Gertrudissprudels zu Biskirchen im

Lahntal (1908), der Mineralquelle zu Colberg bei Coburg (1908) u. a.<sup>22)</sup>.

Ganz auf der Höhe der Zeit steht dagegen eine Anzahl anderer Untersuchungen von Quellen, zumal sie alle Quellenprodukte umfassen und auch den geologischen Charakter des Bodens in Betracht ziehen, aus dem die Quellen austreten. Daß dieser von großem Einfluß sein kann, ist augenfällig und hat sich besonders in St. Joachimsthal gezeigt, wo die Grubenwässer eine Aktivität von vielen Ma ch e schen Einheiten haben: 33 49,5 ja in einem Falle sogar 185. Man beabsichtigt deshalb, in St. Joachimsthal ein einzigartiges Bad zu errichten. Dies Bestreben erzeugte im benachbarten Sachsen eine lebhafte Beunruhigung, denn auch hier war Uranerz gefördert worden und wird noch gewonnen. Zudem glaubte man, aus mehreren Anzeichen schließen zu müssen, daß der Joachimsthaler Bergbau in der Tiefe die sächsische Grenze überschritten habe, und daß Wasser aus sächsischem Gebiete in die Joachimsthaler Gruben einfließe. Die Erregung der Gemüter steigerte sich durch zum Teil leichtfertige Äußerungen berufener und unberufener Feder zu einem Zustande, den man als „Radiumfieber“ bezeichnete. Darum erließ die sächsische Regierung eine Verordnung, in der sie die Aufsuchung und Gewinnung radiumhaltiger Produkte dem Staate vorbehält. Zugleich beauftragte sie einen Fachmann damit, die Verhältnisse zu prüfen und zu begutachten. Herr Prof. C. Schiffner in Freiberg hat diese Aufgabe übernommen und den ersten Teil seiner Resultate in der Schrift „Radioaktive Wässer in Sachsen“ niedergelegt<sup>23)</sup>. Die Stärke der Aktivität wurde mit dem Fontaktoskop von Engler und Sieeking bestimmt, und auch die Art der Aktivität untersucht. Bei allen Quellen sind die topographischen und geologischen Verhältnisse sachgemäß berücksichtigt und durch Zeichnungen erläutert, so daß diese Untersuchung als Muster für andere gelten kann. Es hat sich gezeigt, daß viele Behauptungen der Öffentlichkeit stark übertrieben waren, doch wurden auch sehr stark radioaktive Wässer gefunden. Merkwürdig ist, daß im sächsischen Erzgebirge (wie auch an anderen Orten) das Auftreten starker radioaktiver Wässer keineswegs immer lokal gebunden ist an das Vorhandensein bekannter oder gar abbauwürdiger Uranerzlagerstätten. Oft sogar zeigten hier die Wässer von Gruben, Gängen und Stollen, in denen Uranerz gewonnen wird oder gewonnen worden ist, eine auffallend geringe Aktivität. Besonders ist das der Fall bei Stollen usw., die gelüftet werden.

Bei den Untersuchungen C. Schiffners war es zunächst wichtig, die Wasserverhältnisse in Oberwiesenthal zu untersuchen, einem Städtchen, das in der Luftlinie 7 km von Joachimsthal entfernt liegt. Hier wurden besonders stark radioaktive Wässer vermutet. Die Untersuchung von 24 Stollen ergab neben geringen auch erheblichere Aktivitäten, aber bis jetzt kein Wasser, das dem oben erwähnten von Joachimsthal auch nur

<sup>22)</sup> Sämtlich im Verlag von C. W. Kreidel in Wiesbaden erschienen.

<sup>23)</sup> Freiberg i. S., Verlag von Craz & Gerlach, 1908.

nahe käme. In Macheischen Einheiten ausgedrückt, schwankten die Werte von 0,06 bis 9,0. Die Gebirgsarten, auf der die Erzgänge von Oberwiesenthal aufsetzen, sind übrigens geologisch verschieden von denen, in die die Gänge von Joachimsthal eingelagert sind.

Die Quellen des Warmbades bei Wolkenstein stehen in offenbarem Zusammenhang mit zahlreichen zwischen Wolkenstein und Marienberg liegenden Erzgängen, von denen seinerzeit einer auch erhebliche Mengen Uranpecherz lieferte. Das Wasser der warmen Quelle zeigte in der Tiefe eine Aktivität von 3,2 Macheischen Einheiten, an der Oberfläche eine solche von 2,8 M.-E. Wesentlich stärker aktiv waren aber die zur Trink- und Brauchwasserversorgung des Bades gefassten Quellwässer. Hier wurden Werte von 6,7, 7,2 und 7,4 M.-E. gefunden. Auch das Wasser des Hilmendorfer Baches hatte 0,9 M.-E.

Die sehr ergiebige Quelle des Warmbades Wiesenbad entspringt einem Drusengang von Hornstein und ist der des Warmbades bei Wolkenstein chemisch nahe verwandt. Auch ihre Radioaktivität ist ähnlich und beträgt 3,1 M.-E.

In verschiedenen Gängen des Reviers von Johanngeorgenstadt wurde und wird Uranerz gefunden. Bei Vereinigt Feld im Fastenberg war es namentlich der Gottes Segen Spat, der größere Anbrüche lieferte, während im Grubenfeld „Treue Freundschaft“ der Adolphus Stollen Vorkommen zeigte. In diesem Gebiete wurden 51 Quellen untersucht und Aktivitäten von 0,53 bis 14,00 M.-E. gemessen. Hier zeigte es sich auch, wie man durch Einlegen von Uranerz die Aktivität eines stehenden Wassers erhöhen kann. Die Trinkwasserleitung des Gnade Gottes-Stollens zeigte 2,51 M.-E., aber nach Einlegen von 50 kg Uranerz 17,39 M.-E. In fließendem Wasser tritt freilich die Aktivitäts erhöhung in viel geringerem Grade ein.

In Schwarzenberg wurden die Grubewässer der Grube Margarethe untersucht, in der Uranerze abgebaut wurden und noch werden. Das Wasser des Abflusses vom unteren Stollen hatte aber eine Aktivität von nur 3,06 M.-E. In der St. Christoph-Grube, wo man bisher kein Uranerz fand, betrug die Aktivität 6,0 M.-E.

Viel höhere Werte ergaben aber Wässer, die zur Versorgung der Stadt Schwarzenberg dienen, besonders wenn sie aus Granit entspringen. Hier ergaben sich Aktivitäten bis zu 30 M.-E. Dieser Granit führt häufig Uranlimmer. Zweifellos verdankt das Wasser seine starke Radioaktivität in der Hauptsache der Emanation, die der uran- und somit auch der radiumhaltige Granit aushaucht.

Dass sich im Granit häufig viel Radiumemanation findet, hat G. v. d. Born e<sup>24)</sup> schon vor mehreren Jahren nachgewiesen. Ähnliches fand jetzt Schiffner im sog. Eisenstocker Granit massiv. Hier ist u. a. der Himmelfahrtstollen im Grubenfeld Marie Sophie zu Georgenthal, der reichlich Wasser führt, von besonderem Interesse. Sein Wasser zeigte eine Aktivität von 58,8 M.-E. Aber auch bei Schindlers Werk bei Bockau

fand man Wässer mit den Aktivitäten 11,36, 15,9 und 18,0. — Bei Carlsfeld wurden zwei Quellen gemessen, die Aktivitäten von 7,1 und 8,2 M.-E. zeigten.

Nach Schiffner scheint die Aktivität der Wässer in der Hauptsache dadurch zustande zu kommen, daß Emanation aus dem Innern des Gebirges aufsteigt und dann vom Wasser absorbiert wird. „Dabei werden natürlich solche Wässer stärker aktiv werden, welche in dünnen Schichten auf einem Hange niedergeschlagen oder emporquellend in einem Punkte zusammenlaufen, um als Quelle auszutreten, als Stollenwässer, welche in schmaler Rinne rasch über das emanationaus hauchende Gebirge hinweglaufen. Nur so erklärt sich die erhebliche Aktivität der Oberflächenwässer.“ (l. c. S. 44.)

Die Art der Emanation wurde in mehreren Fällen durch Bestimmung der Abklingungskurve der induzierten Aktivität untersucht. Reine Radiumemanation kann danach nicht vorhanden sein; denn die Kurve schließt sich nur anfangs an die Radiumkurve an, wird aber später erheblich flacher.

Eine große Anzahl österreichischer Quellen hat Max Bamberger<sup>25)</sup> mit dem Fontaktoskop untersucht. Im Pitzthal in Tirol zeigten Wässer der Orte: Bad Steinhof, Langenau, Mittelberg, St. Leonhardt Aktivitäten von 0,7 bis 3,3 M.-E. Die Bäder Ladis und Obladis im Oberinntal, die z. T. Schwefelquellen enthalten, hatten Wässer von 0,6—2,7 M.-E. Auch im Unterinntal wurden nur Werte von 0,8—1,4 M.-E. gefunden. Ebenso überstiegen Wässer aus Brennerbad, den Bädern Schalders, Elvas, Burgstall, Vahrn, Alt-Prags, Wildbad Neu-Prags, Maistatt, Innichen (letztere im Pustertal) in ihren Aktivitäten nie 4 M.-E. Erst im Bad Froy im Villnößtal zeigten die Quellen zum Teil sehr erhebliche Aktivitäten. Bei der Magenquelle wurden am oberen Auslauf 51, am unteren 43, 36, 41 M.-E. gemessen. Die anderen Quellen desselben Bades hatten erheblich niedrigere Aktivitäten, die Eisenquelle 5,1, 11 und 7 M.-E., die Schwefelquelle 4,5 und 5,1, die Theobaldquelle 5 und 6 M.-E. Nach der orographischen und geologischen Lage ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die Quellen des Bades Froy ausschließlich aus Tonglimmerschiefer stammen.

Im Semmeringgebiet waren alle Quellen, die aus Semmeringkalk austraten, schwach aktiv (0,12 bis 1,1 M.-E.). Aus sericitischem Quarzphyllit traten stärker aktive Quellen aus, eine mit 8,4 M.-E.

Erheblich höhere Werte der Aktivität wurden dann wieder bei einer Anzahl von Quellen des südböhmisches Hauptgranitstocks gefunden. Hier war zunächst eine Quelle interessant, die auf einer Besitzung des Rittmeisters v. Polzer-Hoditz bei Schloß Tannbach liegt. Sie entspringt in einer Kapelle, neben der vor vielen Jahren eine Badeanstalt stand. In einem alten Almanach heißt es, „daß die Heilkraft der Quelle sich, von kompetenten Ärzten geprüft, durch viele Jahre als äußerst wohltätig bewährte, und mancher Gichtkranke, mit Krücken sich zur Stelle schleppend, hat das Haus ganz genesen verlassen“<sup>26)</sup>. Die Radioaktivität

<sup>24)</sup> Jahrbuch f. Radioakt. und Elektronik 2, 77 (1905).

<sup>25)</sup> Wiener Monatshefte 39, 317, 1131, 1141 (1908).

<sup>26)</sup> l. c.

dieser Quelle war 20,2 M.-E. Noch viel stärker radioaktive Quellen fanden sich aber beim Teiche des Schlosses Tannbach, hier wurden 47—52 M.-E. gemessen. Das Trinkwasser aus dem Ziehbrunnen des Schlosses hatte 12,6 und 13,4 M.-E. Beim unteren Zaunerhaus im Mühlviertel dieses Schlosses wurden Aktivitäten von 22,3 und 27,0 M.-E. gefunden.

In Guttad in Oberösterreich fand Bamberger Aktivitäten von 1,6—8,5 M.-E., in Hundersdorf und Kefermarkt solche bis zu 14,2, in Bad Bründl bei St. Oswald 17,5 M.-E. Hier ist jedenfalls vorzugsweise Radiumemanation der aktivierende Bestandteil.

Erhebliche Aktivitäten zeigten dann die Granite jener Gegend und besonders ein dunkler, fetter Letten, aufliegend auf zersetzttem Granit aus der Nähe von Schloß Tannbach. 125 g davon zerstreuen in einer Stunde 127—162 Volt netto; trockner Fango bekanntlich nur etwa 30 Volt.

Aus einer Studie von J. von Sury<sup>27)</sup> über die Radioaktivität einiger schweizerischer Mineralquellen sei dann noch hervorgehoben, daß Wässer, die in schwarzem Dolomit, Muschelkalk, Keuper, Trias, Molassesandstein entspringen, nur relativ geringe Aktivitäten zeigten, höchstens 1,12 M.-E. Die St. Placidiusquelle zu Disentis in der Schweiz, die aus Diorit austritt, hat dagegen eine Aktivität von 11,37 M.-E.

## Über seltenere und Reinpräparate aus Steinkohlenteer.

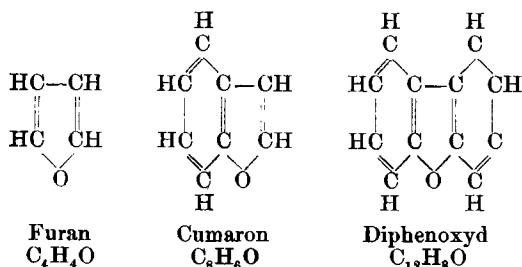
Von Dr. MAX WEGER.

(Eingeg. den 9.1. 1909.)

(Schluß von Seite 347.)

Wenden wir uns den sauerstoffhaltigen Körpern neutraler Natur, bei denen der Sauerstoff also im Kern sitzt, zu, so ist zunächst zu konstatieren, daß der Sechsring im Teer, wenigstens in seinen einfachsten Formen noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen ist.

Mit Fünfring ist die Reihe



vertreten. Die beiden ersten Körper sind vermöge der Doppelbindung im Fünfring polymerisations- und reaktionsfähig, ähnlich wie die Körper der Cyclopentadienreihe, wogegen sich das Biphenoxyd als ziemlich indifferent erwiesen hat.

<sup>27)</sup> Über die Radioaktivität einiger schweizerischer Mineralquellen, Dissertation. Freiburg, Gebr. Fragnière 1907.

Furan, vom Kp. 32°, ist bisher nur im Fichtenholzteer nachgewiesen worden.

Cumaron wurde zuerst von Fittig und Ebert (Liebigs Ann. 216, 168) aus Cumarsäure dargestellt und später von Kraemer und Spilker im Steinkohlenteer entdeckt (Berl. Berichte 23, 78). Es ist eine Flüssigkeit vom Kp. 172° (korrig.) und vom spez. Gew. 1,096. Man stellt es durch Fällen einer von 165—175° siedenden Schwerbenzolfraktion mit Pikrinsäure und Zerlegen des Pikrates dar (vgl. das D. R. P. 53 792 der A.-G. für Teer- und Erdöl-Industrie.) Das Cumaron reagiert mit Brom, konz. Schwefelsäure usw., ähnlich wie das Inden. Durch konz. Schwefelsäure wird es in das tetramolekulare „p-Cumaron“ übergeführt, welches ein gelbbraunes, sprödes Harz vorstellt. Das Cumaronharz des Handels, das meist etwas weicher ist, wird betriebsmäßig bei der Wäsche des Schwerbenzols gewonnen und enthält natürlich p-Inden und geringe Mengen anderer Körper. Es kann, besonders da es vollkommen neutral ist, als Grundstoff für Lacke dienen und auch in manchen anderen Fällen das teurere Kolophonium ersetzen, welch letzteres bekanntlich sauren Charakter hat.

Bei der destruktiven Destillation verhält sich das Cumaronharz ganz ähnlich wie das p-Inden; ein Teil wird unter Regenerierung von Cumaron depolymerisiert, ein anderer Teil wird unter einem Übergang von Polyinden in Truxen und Hydrinden entsprechenden Wasserstoffwanderung einerseits in kohlenstoffreichere, andererseits in wasserstoffreichere Verbindungen umgewandelt, und ein dritter Teil schließlich erleidet tiefere, d. h. unter Aufspaltung des Fünfrings vor sich gehende Zersetzung, wobei, da das Cumaronharz sauerstoffhaltig ist, zum Unterschied von Indenharz neben Äthylbenzol auch saure Öle, in der Hauptsache Phenol, dann aber auch o-Äthylphenol, gebildet werden. In den Zersetzungspräprodukten, und zwar in den hochsiedenden, zuletzt und schwer mit Wasserdämpfen übergehenden, dickflüssigen Ölen sind auch mit großer Wahrscheinlichkeit Dicumaron, und Diinden vorhanden. In den Rückständen finden sich nach im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen truxenartig konstituierte, aber sauerstoffhaltige Körper, die in Gestalt eines zarten, schwarzbraunen, sehr schwerlöslichen Pulvers beim Behandeln des Cumaronpechs mit Xylo u. dgl. zurückbleiben, und die in ihrer Zusammensetzung zu dem sogen. Kohlenstoff des gewöhnlichen Pechs nahe Beziehungen haben dürften.

Das dem Hydrinden entsprechende Hydrocumaron ist ohne Zweifel sowohl im Harzdestillat als auch im Schwerbenzol vorhanden, es ist aber bisher noch nicht aus demselben isoliert worden, sondern nur synthetisch nach H. Alexander (Berl. Berichte 25, 2409) aus Cumaron, Natrium und Äthylalkohol erhalten worden, wobei als Nebenprodukt o-Äthylphenol entsteht. Die Reduktion mit Natrium verläuft jedoch nur unter sorgfältigster Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen in der angegebenen Weise; meist sind die Ausbeuten an Hydrocumaron dabei sehr schlecht; dagegen ist es mir mit Leichtigkeit gelungen, das Hydrocumaron nach der Methode von Sabatier und Senderens herzustellen. Auch hierbei bildet sich übrigens o-Äthylphenol als Nebenprodukt.