

Über pseudoradioaktive Substanzen.

Von E. EBLER.

Vortrag, gehalten in der „Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg“. Sitzung vom 18./8. 1909.

(Eingeg. den 26./8. 1909.)

Die Radioaktivität verdankt ihre Entdeckung der photographischen Platte und der zwar sehr naheliegenden, aber, wie sich später zeigte, nicht zutreffenden Vermutung Becquerels, daß die Emission der metalledurchdringenden und photographisch wirksamen Röntgenstrahlen von der fluorescierenden Glaswand der Vakuumröhren, lediglich eine Begleiterscheinung jeder Fluorescenzerscheinung, unabhängig von deren Ursache sei. Man untersuchte daraufhin eine große Anzahl phosphoreszierender, photoluminescierenden und fluorescierenden Stoffe auf ihr Vermögen, durchdringende, photographisch wirksame Strahlen auszusenden, unter anderen auch die fluorescierenden Uranylverbindungen. Man konnte tatsächlich bei vielen dieser Stoffe, insbesondere bei den Uranverbindungen, das Vorhandensein einer derartigen Strahlung nachweisen. Aber bald konnte Becquerel selbst feststellen, daß diese „Radioaktivität“ der Uranium- und auch der Thoriumverbindungen vollkommen unabhängig von der vorherigen Belichtung und der Fluorescenz dieser Stoffe ist, sondern eine chemische, ihrer Art und Stärke nach untrennbar mit dem Atome Uran bzw. Thorium verbundene Eigenschaft ist, derart, daß jedes Gemisch und jede Verbindung, die Uranium oder Thorium enthält, eine dem Uran- bzw. Thoriumgehalt proportionale Radioaktivität besitzt. Dieses Gesetz führte weiter, gelegentlich der Untersuchung der abnorm stark radioaktiven Uranminerale zur Entdeckung des Radiums und der übrigen bis jetzt bekannt gewordenen radioaktiven Elemente, für die alle jenes Fundamentalgesetz gilt, daß die Intensität der Radioaktivität proportional der Menge des radioaktiven Elementes ist. Die Erscheinung der Radioaktivität ist also nicht, wie man früher annahm, ein physikalischer Zustand, den man nach Belieben einem Körper erteilen oder nehmen kann, wie man etwa einen Körper elektrisch oder unelektrisch machen kann, sondern ein Stoff ist in bestimmter Weise „radioaktiv“, wenn ein bestimmtes chemisches Element von bestimmten chemischen Eigenschaften in bestimmter Menge in ihm vorhanden ist. Irgend ein Stoff kann die ihm zukommende Eigenschaft der Radioaktivität nur dadurch verlieren, daß er selbst aufhört zu existieren, d. h. sich umwandelt, z. B. Radiumemanation in Helium. Eine selbstverständliche Folge dieser stofflichen Auffassung der Radioaktivität ist, daß man eine radioaktive Substanz niemals aus inaktivem Material machen kann; man kann radioaktive Stoffe nur finden, anreichern und abscheiden. Auch die letzte Ursache

der Radioaktivität ist eine stoffliche. Denn wir müssen einen radioaktiven Stoff als einen solchen definieren, der sich in einer radioaktiven Umwandlung befindet. Und das Wesen einer radioaktiven Umwandlung ist das einer chemischen Reaktion erster Ordnung mit einer durch nichts wesentlich beeinflussbaren Geschwindigkeitskonstante. Danach ist es also für Definitionszwecke vollkommen unwesentlich, ob ein radioaktiver Stoff Strahlen aussendet oder nicht. Wir kennen ja auch eine Anzahl typisch radioaktiver Stoffe, die strahlenlos sind, wie z. B. das Mesothorium I., das Radium D. und das Radium E₁. Andererseits gibt es eine große Anzahl von Stoffen, die (wie z. B. sich oxydierender Phosphor) teils die Luft ionisieren, ähnlich echten radioaktiven Stoffen im Sinne der oben gegebenen Definition, teils (wie z. B. Wasserstoffsuperoxyd) durch schwarzes Papier, ja selbst durch dünne Metalle hindurch die photographische Platte beeinflussen. Diese Stoffe täuschen echte Radioaktivität vor, sie lassen sich ihre scheinbare Radioaktivität nach Belieben nehmen und sich aus inaktivem Material darstellen; sie sind „pseudoradioaktiv“.

Während man sich bei den meisten derartigen Erscheinungen sehr rasch klar werden konnte, ob „echte“ oder „pseudo“-Radioaktivität vorlag, war ein Phänomen, und zwar die sogen. „Metallstrahlung“, — das ist jene zum Teil sehr kräftige, durchdringende photographische Wirkung, die von einigen blanken elektropositiven Metallen, insbesondere von Zink und auch den Alkalimetallen, ausgeht, — bis in die neueste Zeit recht wenig klar. Es wurde sogar eine „Natriumemanation“ beschrieben, die von blanken Natriumoberflächen entweichen soll, und man neigte auf Grund einer großen Zahl von Beobachtungen dazu, diese Erscheinung als echte Strahlung aufzufassen. Insbesondere wurde geltend gemacht, daß die „Metallstrahlen“ sich durch magnetische und elektrische Kräfte, aber nicht durch einen Luftstrom ablenken ließen, und daß die Wirkung der Strahlen auch im Vakuum statthätte. Nun haben neuerdings Domrowsky¹⁾ und Semsaeland²⁾ unabhängig voneinander einwandfrei nachgewiesen, daß die von den blanken Oberflächen elektropositiver Metalle ausgehende Wirkung durch Luftströme beiseite geblasen, dagegen durch magnetische und elektrische Felder nicht abgelenkt werden kann, und daß für das Zustandekommen der Wirkung neben der Blankheit der Metalloberfläche die gleichzeitige Anwesenheit von Sauerstoff und Feuchtigkeit not-

¹⁾ Domrowsky, Über die Einwirkung der verschiedenen Stoffe, insbesondere des Wasserstoffsuperoxyds auf die photographische Platte. Inauguraldissertation. Leipzig 1908.

²⁾ Semsaeland, Über die photographische Wirkung von Metallen und Wasserstoffperoxyd; Ann. d. Physik [4] 26, 899 (1908).

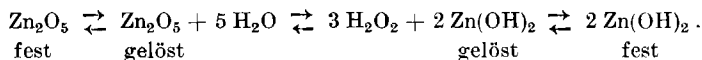
wendig ist. Auf Grund dieser Tatsachen kommen D o m b r o w s k y und S e m S a e l a n d zu der Auffassung, daß die Wirkung der Metallstrahlung durch Wasserstoffsuperoxyddämpfe zu erklären ist, von welchem Stoff ja seit den Untersuchungen R u s s e l l s ³⁾ bekannt ist, daß seine Dämpfe noch bei einer Verdünnung von 1:1 000 000 eine Schwärzung der photographischen Platte hervorrufen. Die Frage nach dem Entstehen dieser Wasserstoffsuperoxyddämpfe, die D o m b r o w s k y und S e m S a e l a n d unerörtert ließen, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn W. K r a u s e einer näheren chemischen Betrachtung unterzogen und kam zu dem Ergebnis, daß an den blanken Metallflächen infolge der Oxydation durch den Luftsauerstoff ein höheres Oxyd entsteht, das dann weiterhin durch den Wasserdampf unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd hydrolytisch gespalten wird. Diese Annahme erklärt vollkommen die drei notwendigen Vorbedingungen zum Zustandekommen der „Metallstrahlung“, die absolute Blankheit der Oberfläche und die Notwendigkeit der gleichzeitigen Anwesenheit von Sauerstoff und von Feuchtigkeit. Andererseits wissen wir ja seit den Untersuchungen S c h ö n b e i n s, daß der Oxydationsvorgang kein einfacher ist, sondern, wie insbesondere E n g l e r, M a n c h o t, L u t h e r und S c h i l o w, J u s t, u. a. m. gezeigt haben, zu Oszillationen neigt, derart, daß zunächst höhere Oxyde entstehen, die bei Unbeständigkeit zu weiteren Reaktionen Anlaß geben, und von den Peroxyden wissen wir ja, daß, wenn sie echte Salze des Wasserstoffsuperoxyds sind, sie durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten werden. Diese Anschauung der intermediären Bildung von Peroxyden ließ sich experimentell prüfen und bestätigen, denn wenn sie richtig ist, muß ein auf einem andern Wege dargestelltes reines Peroxyd die Eigenschaft dieser „Pseudoradioaktivität“ in erhöhtem Maße zeigen; durch Zerstören des Peroxyds, etwa durch Glühen, muß diese Eigenschaft verschwinden, ebenso durch Entziehung der Feuchtigkeit, weil dadurch die H₂O₂-Abspaltung verhindert wird, und sie muß zunehmen mit wachsender Feuchtigkeit, weil dadurch die H₂O₂-Abspaltung gefördert wird. Ich war nun in der angenehmen

Lage, gerade ein echtes Peroxyd des Zinks, also des Metalls, das die kräftigste „Metallstrahlung“ zeigt, für diese Prüfung verwenden zu können, denn ich hatte in Gemeinschaft mit Herrn K r a u s e aus andern Gründen ein echtes Peroxyd des Zinks, von der Zusammensetzung Zn₂O₅ durch Einwirkung wasserfreien Wasserstoffsuperoxyds auf Zinkäthyl in ätherischer Lösung, dargestellt⁴⁾.

Die Versuche wurden in folgender Weise an gestellt: Auf zweimal in schwarzes Papier eingewickelte photographische Platten (L u m i è r e) wurde der Schichtseite gegenüber eine 1 mm dicke Messingplatte gelegt, aus deren Mitte ein Kreuz ausgeschnitten war. Auf dieses wurden auf einer Unterlage von Seidenpapier je 0,2 g der zu untersuchenden Substanzen in gleichmäßiger Schicht ausgebreitet und so 48 Stunden exponiert.

Nr. 1 zeigt das Bild, welches frisch dargestelltes Zinkperoxyd hervorrief; Nr. 2 ist eine zum Vergleich unter denselben Bedingungen, jedoch mit 0,2 g metallischem Uran exponierte Platte; Nr. 3 ist das mit einige Wochen altem Zinkperoxyd erhaltene Bild; Nr. 4 zeigt die Wirkung in einer feuchten Kammer und Nr. 5 in einem Exsikkator.

Man sieht aus diesen Versuchsergebnissen, daß die Intensität der photographischen Wirkung des Zinkperoxyds derjenigen des photographisch so wirksamen Urans gleichkommt, und daß die Intensität der Wirkung im vorliegenden Falle mit zunehmender Feuchtigkeit steigt, weil dadurch die H₂O₂-Abspaltung befördert wird, und daß das Alter der Präparate nur einen sehr geringen Einfluß auf die photographische Wirksamkeit ausübt. Dies rührt daher, daß die hydrolytische Spaltung des Zinkperoxyds nur sehr langsam vor sich geht. Zwar ist die Substanz ein „echtes Wasserstoffsuperoxydsalz“, aber das Maß, in welchem eine hydrolysierbare Substanz hydrolytisch gespalten wird, ist nicht nur eine Funktion der Stärkeunterschiede des sauren und basischen Salzbestandteils, sondern auch eine Funktion der Löslichkeitsunterschiede des Ausgangsprodukts und der Reaktionsprodukte, denn die Reaktion zwischen Zinkperoxyd und Wasser ist eine Reihe zusammenhängender Gleichgewichte:



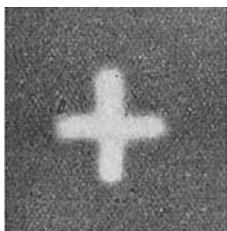
Ist das Zinkperoxyd schwerer löslich als das Zinkhydroxyd, und dies muß im vorliegenden Falle angenommen werden, so wird das Gleichgewicht bald erreicht und sehr zu Ungunsten der Produkte auf der rechten Seite verschoben sein. Bei der ungeheuren Empfindlichkeit der photographischen Platte gegen Wasserstoffsuperoxyddämpfe genügen aber minimale, noch nicht durch Wägung nachweisbare H₂O₂-Mengen zur Hervorbringung entwickelbarer Wirkungen.

Daher rührt es, daß sich das Zinkperoxyd auch in der Hinsicht anscheinend wie eine echte radioaktive Substanz verhält, indem es über sehr lange Zeiträume photographische Wirkungen auszuüben

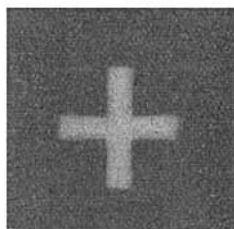
vermag, ohne dabei merklich sein Gewicht zu verringern. Der wesentliche Unterschied liegt in dem Umstand, daß dem Zinkperoxyd die pseudoradioaktive Wirksamkeit durch Zerstören des Peroxyds, z. B. durch Glühen, genommen und die Intensität der Erscheinung durch äußere Beeinflussung (Temperatur oder Feuchtigkeitsgrad) geändert werden kann. Die Zerstörbarkeit der Wirkung zeigt, daß dieselbe weder eine Atomeigenschaft des Zinks, noch des Sauerstoffs sein kann, und die Beeinflussbarkeit der Wirkung bedeutet nichts anderes als eine Beeinflussbarkeit der Geschwindigkeitskonstanten des Vorgangs. Wir sehen an diesem Beispiel, daß die einzige scharfe und unzweideutige Definition einer

³⁾ W. J. R u s s e l l, Proc. Royal Soc. **61**, 424 (1897); **63**, 102 (1898); **64**, 409 (1899).

⁴⁾ Chem.-Ztg. **32**, 1208 (1908); diese Z. **21** 2568 (1908).



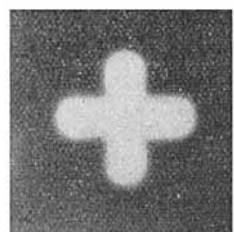
Nr. 1.



Nr. 2.



Nr. 3.



Nr. 4.



Nr. 5.

Metall ist, die Erscheinung nur in sehr geringem Maße, obwohl sein Peroxyd, das neuerdings von Pellini und Meneghini⁵⁾ dargestellt wurde, einen gewissen Grad von Beständigkeit besitzt und kräftige photographische Wirkung ausübt. Beim Eisen ist es eben

radioaktiven Substanz eine stofflich chemische, und zwar eine chemisch-kinetische ist. Man könnte hiergegen einwenden, daß eine echte radioaktive Substanz durch die selbsttätige Emission physikalisch scharf definierter (durch Geschwindigkeit und Verhältnis der Elektrizitätsladung zur Masse) Strahlungen gekennzeichnet ist. Aber man kann sich eine radioaktive Substanz denken, wie das oben erwähnte Mesothorium I, Radium D oder Radium E, die als einziges Umwandlungsprodukt eine Emanation liefert, und man hätte, wenn man von der chemisch kinetischen Betrachtung absieht, einen dem Zinkperoxyd analogen Fall. Es kommt hinzu, daß das Zinkperoxyd bei höherer Temperatur auch eine schwache Ionisation der Luft hervorruft, die offenbar daher rührt, daß etwas Ozon aus dem Peroxyd abgespalten wird.

Wenn man, wie ausgeführt, die „Metallstrahlung“ durch die infolge Autoxydation sich vollziehende Bildung dünner „Peroxydschichten“ erklärt, wird es verständlich, weshalb nur bestimmte Metalle in blankem Zustande die Erscheinung der „Metallstrahlung“ zeigen. Es sind dies nicht die Metalle, welche leicht oxydierbar sind, sondern die Metalle, welche Autoxydation zeigen, und deren Peroxyde einigermaßen beständig sind. Es müssen auch nicht immer die Metalle selbst es sein, welche die Erscheinung liefern. So zeigt z. B. das Eisen, das doch ein recht oxydables

die Oxydulstufe, die zur Autoxydation und damit zur Peroxydbildung neigt. Manchot⁶⁾ hat gezeigt, daß bei der Oxydation von 1 Molekül Eisenoxydul 1 Atom Sauerstoff aktiviert wird, und Just⁷⁾ konnte für die Autoxydation des Ferrohydrocarbonats nachweisen, daß das durch Hydrolyse entstehende Ferrohydroxyd 1 Molekül Sauerstoff aufnimmt.

Eisenoxydulhaltige Flächen zeigen deshalb dieselbe photographische Wirkung wie z. B. blanke Zinkflächen. So erhält man z. B. mit Basalt, der ein eisenoxydulreiches Gestein ist, an feuchter Luft deutliche photographische Wirkungen, die ausbleiben, wenn man den Basalt erst glüht und die Exposition im Vakuum vornimmt. Dies zeigt, daß „pseudoradioaktive“ Wirkung vorliegt; die photographischen Eindrücke sind auch viel intensiver als dem Gehalt der Basalte an echten radioaktiven Substanzen entspricht. Auch im Verlaufe analytischer Trennungen gewonnene eisenoxydulhaltige Niederschläge zeigen photographische Wirkung, und ebenso natürlich die unter Mitwirkung von H_2O_2 erhaltenen Eisenhydroxydniederschläge. Im letzteren Falle handelt es sich um direkte Beimischung von Eisenperoxyd.

Man sieht aus diesen Beobachtungen, wie vorsichtig man im Gebrauche der photographischen Platte zum Nachweise radioaktiver Substanzen sein muß, denn Autoxydationserscheinungen an Eisenoxydulverbindungen sind bei der großen Verbreitung der letzteren eine sehr häufige Erscheinung.

Fortschritte der physiologischen Chemie im Jahre 1908.

Von M. SIEGFRIED.

(Eingeg. 27./5. 1909.)

Die Untersuchungen aus dem Gebiete der Chemie der Verdauung befassen sich in erster Linie mit der Frage: Wie weit wird das Eiweiß im Magendarmkanal abgebaut? Abderhalden, London und Oppler¹⁾ finden bei Versuchen an Fistelhunden, daß ein Teil des Chymus, ehe er einen tiefgehenden Abbau erlitten hat, das Duodenum passiert, und daß beim allmählichen Abbau im Magendarmkanal, entsprechend den Vorgängen bei künstlicher Verdauung, das Tyrosin zuerst abgespalten wird, während selbst bei fortgeschrittenem Abbau in den noch nicht gespaltenen Produkten reichlich Glutaminsäure als Komplex vorhanden ist; dies steht im Einklange mit der Tatsache, daß selbst bei den weit abgebauten tryptischen Peptonen und bei den Kyrinen in allen Fällen Glutaminsäure als Spaltungsprodukt gefunden wurde.

Nach London²⁾ findet die Abspaltung von Arginin nur langsam statt. Die Entleerungen von Fisteln in der Mitte des Dünndarms enthalten bei

⁶⁾ Z. anorg. Chem. **27**, 420 (1901).

⁷⁾ Z. physikal. Chem. **63**, 385 (1908).

¹⁾ Z. physiol. Chem. **55**, 447.

²⁾ Z. physiol. Chem. **56**, 378.

⁵⁾ Z. anorg. Chem. **62**, 203 (1909).