

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXIII. Jahrgang.

Heft 17.

29. April 1910.

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

Von Prof. Dr. FERD. HENRICH.

(Eingeg. d. 14.2. 1910.)

Die Hypothese des Atomzerfalls hat sich auch in diesem Jahre als ein wertvolles Hilfsmittel für die Forschungen auf dem Gebiete der Radioaktivität erwiesen. Der Gedanke, daß die Atome der Elemente zusammengesetzte Gebilde sind, ist ja nicht neu und hat in der Geschichte unserer Wissenschaft schon viele Diskussionen veranlaßt. Er wurde lange Zeit nicht mehr eingehender erörtert, weil es weder gelang, ein Element von hohem Atomgewicht aus solchen von niedrigerem Atomgewicht zusammenzusetzen, noch den umgekehrten Vorgang zu bewerkstelligen. Erstes ist auch heute noch nicht möglich, aber schon das Studium der Kathodenstrahlen und die Entdeckung des Elektrons führten zur Annahme, daß die Elemente kleine elektrische Massen (Elektronen) enthalten, die sich abtrennen lassen und deren Masse etwa  $1/2990$  der eines Wasserstoffatoms ist.

Die zunehmende Kenntnis der radioaktiven Substanzen hat zu einer Theorie geführt, die einen völlig gesetzmäßigen Atomzerfall annimmt. Diesen Zerfall hat man sich explosionsartig zu denken, und er verläuft nach dem Gesetze einer chemischen Reaktion erster Ordnung mit einer, bis jetzt durch nichts beeinflußbaren Geschwindigkeitskonstanten. Die Ursache dieses Atomzerfalls ist zurzeit völlig rätselhaft. Er verläuft von selbst, gleichsam automatisch, bei einigen wenigen Elementen von hohem Atomgewicht. Begleiterscheinung dieses Atomzerrfalls sind meist Strahlungen, und zwar treten  $\alpha$ - $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen dabei auf. Die ersten beiden Strahlenarten sind materieller Natur und werden von elektrischen und magnetischen Feldern abgelenkt; die  $\gamma$ -Strahlen gleichen dagegen den Röntgenstrahlen und werden von elektrischen und magnetischen Feldern nicht beeinflußt.

Meist geht der Atomzerfall so vor sich, daß mit explosionsartiger Heftigkeit  $\alpha$ -Strahlen und  $\alpha$ -Teilchen abgeschleudert werden, einige radioaktive Elemente (wie RaD, RaE<sub>1</sub>, Mesothorium, ThA, Act., Act.-A) wandeln sich auch strahlenlos um. Von den echten radioaktiven Substanzen sind solche zu unterscheiden, die aktiv zu sein scheinen, indem sie auf die photographische Platte wirken.

<sup>1)</sup> Hier können nur die wichtigsten Neuerscheinungen besprochen werden. Für weiteres Studium empfehle ich: F. r. S o d d y, „Die Natur des Radiums“, übersetzt von G. Siebert.

Ein kurzes, recht übersichtliches und gutes Werkchen hat Herr Dr. G ü n t h e r B u g g e unter dem Titel „Strahlungerscheinungen, Ionen, Elektronen und Radioaktivität“ bei Reklam herausgegeben.

Hierher gehört vor allem die sog. „Metallstrahlung“. Von der blanken Oberfläche vieler Metalle geht eine Wirkung aus, die eine Schwärzung der photographischen Platte verursacht. Neuerdings haben zwei Forscher, D o m b r o w s k y und S e m S a e l a n d, unabhängig voneinander, nachgewiesen, daß diese Metallemanation durch einen Luftstrom beiseite geblasen werden kann, durch magnetische und elektrische Felder aber nicht beeinflußt wird. Zugleich zeigten sie, daß die Wirkung auf die photographische Platte nur dann eintritt, wenn außer einer blanken Metalloberfläche Sauerstoff und Feuchtigkeit vorhanden sind. Dadurch ist es wahrscheinlich, daß die photographischen Wirkungen durch Wasserstoffsuperoxyddämpfe verursacht werden, die bereits in einer Verdünnung von 1 : 1000 000 eine Schwärzung hervorrufen. Nun wiesen E. E b l e r und W. K r a u s e<sup>2)</sup> darauf hin, daß das Wasserstoffsuperoxyd hier ein Zersetzungprodukt von höheren Metalloxyden sein könne. Diese Superoxyde bilden sich durch Einwirkung von Sauerstoff auf die blanke Metalloberfläche. Die Feuchtigkeit zersetzt diese Superoxyde unter Bildung von Hydroperoxyd. Die stärkste Metallstrahlung zeigt bekanntlich das Zink. Ein Superoxyd dieses Metalls von der Formel Zn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zeigt nun, besonders in frischem Zustande, so kräftige Wirkungen auf die photographische Platte, wie metallisches Uran. Mit dem Feuchtigkeitsgehalt steigt die Wirkung dieses Körpers, wie es E b l e r s Theorie verlangt. Wie Metalle können auch niedere Oxyde durch Autoxydation erst in Peroxyde, dann in Wasserstoffsuperoxyd übergehen. E b l e r<sup>3)</sup> bezeichnet solche scheinbar radioaktiven Substanzen als p e s u d o r a d i o a k t i v e Körper.

Schon früh kam R u t h e r f o r d auf den Gedanken, daß die  $\alpha$ -Teilchen elektrisch geladene Heliumatome sind, und viele experimentelle Tatsachen konnte man dafür anführen. Nunmehr ist R u t h e r f o r d und R o y d s auch der direkte Beweis gelungen. Sie stellten einen Raum her, der von einem  $1/100$  mm dicken Glasrohr umschlossen wurde, in dem kein Helium nachweisbar war und umgaben ihn von außen mit einer Atmosphäre von  $\alpha$ -Teilchen. Nach einiger Zeit war Helium in dem Innenraum des dünnen Glasrohres nachweisbar. Eine Diffusion war bei der Versuchsordnung ausgeschlossen, und man muß annehmen, daß einzelne  $\alpha$ -Teilchen vermöge ihrer ungeheuren Geschwindigkeit die Wandungen des dünnwandigen Röhrchens durchdrangen, ihre Ladungen verloren und dann in Helium verwandelt wurden. Schon früher wurde nachgewiesen, daß das  $\alpha$ -Teilchen eine doppelte elektrische Ladung trägt. Seine Bewegungsenergie ist so groß, daß es auf seinem Wege die Moleküle von Gasen glatt durchsetzt und auf seiner Bahn

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 32, 1208 (1908); diese Z. 21, 2568 (1908).

<sup>3)</sup> Ibid. 22, 1633 (1909).

etwa 100 000—200 000 Ionen erzeugt. Hat es nun eine Strecke lang in dieser Weise ionisierend gewirkt, so verliert es plötzlich diese Eigenschaft und entzieht sich dann zunächst der Beobachtung. Man nennt die Strecke, während der ein  $\alpha$ -Teilchen die Luft usw. zu ionisieren vermag, „die Reichweite“. Sie ist für die  $\alpha$ -Strahlen verschiedener Radioelemente eine charakteristische Größe. Die Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen verschiedener Radioelemente schwankt zwischen 3—8 cm.

Mit dem Austritt eines  $\alpha$ -Teilchens aus einem Atom wird natürlich das Atomgewicht des letzteren um 4 Einheiten vermindert, und man sieht aus den unten mitgeteilten Tabellen, wie z. B. aus Uran durch sukzessiven Verlust von  $\alpha$ -Teilchen Blei werden kann. Durch diese Perspektiven und ihre sonstigen Eigenschaften wurden die  $\alpha$ -Teilchen in den Vordergrund des Studiums gerückt und es war von größter Wichtigkeit, sie nachzuweisen und zu zählen. Zurzeit kann man dies nach zwei Methoden erreichen. Die erste wurde von Rutherford und Geiger ausgearbeitet. Die oben beschriebene Ionisierung der Luft durch ein  $\alpha$ -Teilchen reicht zur Messung noch nicht aus. Durch Zuhilfenahme des sog. „Ionenstoßes“ gelang es nun Rutherford und Geiger, die von einem  $\alpha$ -Teilchen erzeugten Ionen so zu vervielfachen, daß sie bedeutende Wirkungen am Elektrometer zeigen. Durch geeignete Versuchsanordnung gelang es dann, die Menge ausgeschleuderter  $\alpha$ -Teilchen aus der Stärke der Ionisierung zu bestimmen. Von 1 g Radium werden z. B. in einer Sekunde  $4 \times 10^{10}$   $\alpha$ -Teilchen abgeschleudert. Die zweite Methode ist eine optische und beruht darauf, daß jedes  $\alpha$ -Teilchen beim Auftreffen auf einen Schirm von krystallisiertem Schwefelzink (Sidotblende) einen Lichtblitz erzeugt. Man sieht auf einem solchen von  $\alpha$ -Teilchen getroffenen Schirm ein Flimmern, das man als „szintillieren“ bezeichnet hat. Auf Grund dieser von Crookes entdeckten Erscheinung hat Regener eine Methode zur Zählung der  $\alpha$ -Teilchen ausgearbeitet. Seine Resultate stimmen mit denen überein, die Rutherford und Geiger mit der elektrischen Methode erhielten.

Das Studium der  $\alpha$ -Teilchen hat nun erheblich dazu beigetragen, die Hypothese von der Körperlichkeit der Atome, der in den neueren Entwicklung der Energetik ein Konkurrent erwachsen war, wieder völlig in den Vordergrund zu rücken. Das Studium der Umwandlung der  $\alpha$ -Teilchen in Heliumatome hatte alle Daten ergeben, um wichtige Atomkonstanten zu berechnen und sie mit den früher auf ganz anderem Wege erhaltenen und mit den theoretisch berechneten Werten zu vergleichen. Zwei der wichtigsten Konstanten sind einsteils die Zahl der Moleküle in einem Kubikzentimeter Gas (N) und anderenteils die Einheiten elektrischer Ladung von Ionen (e). Aus den Berechnungen auf Grund der Resultate der Radiochemie ergab sich:

$$N = 2,77 \times 10^{19}$$

$$e = 4,65 \times 10^{-10}.$$

Die Übereinstimmung mit den früher auf Grund ganz anderer Voraussetzungen gefundenen Werten ist genügend, und mit den theoretischen Vorausberechnungen Plancks stimmen obige Werte fast völlig überein. Dieser Forscher hatte für N =

$2,8 \times 10^{19}$  und für  $e = 4,69 \times 10^{-10}$ . Diese neuerdings erhaltenen Werte der Fundamentalkonstanten dürfen zurzeit die genauesten sein.

Die bemerkenswerte Übereinstimmung von N und e, die auf Grund ganz andersartiger theoretischer Voraussetzungen wie bisher gefunden wurden, liefert einen neuen schlagenden Beweis für die Richtigkeit der atomistischen Theorie der Materie und der Elektrizität. Denn kaum hätte man eine so gute Übereinstimmung erwarten können, wenn den Atomen und ihren Ladungen kein wirkliches Dasein zukäme.

Durch das Studium der optischen Eigenschaften feiner Suspensionen im Zusammenhang mit Studien über die sog. Brownsche Molekularbewegung kamen Svedberg<sup>4)</sup> und Perrin und Svedberg<sup>5)</sup> ebenfalls zu dem Resultat, daß man den Molekülen in Lösungen körperliche Existenz zuschreiben müsse, doch kann auf diese Arbeiten nur hier verwiesen werden.

Wir haben somit allen Grund, das chemische Atom als eine wohldefinierte Einheit in der Unterteilung der Materie anzusuchen. Es ist aber nicht mehr die kleinste Einheit, die wir kennen. Die Erscheinungen der Radioaktivität haben uns gelehrt, daß  $\alpha$ -Teilchen und Elektronen Bausteine von Atomen sein können. Nun hat Geiger gefunden, daß  $\alpha$ -Strahlen aus ihrer Bahn schon abgelenkt (zerstreut) werden, wenn sie nur sehr wenige Atome durchschossen haben. Daraus muß man schließen, daß das Atom der Sitz eines starken elektrischen Feldes ist.

Bei dem weiteren Ausbau der Atomzerfallshypothese hat sich in der letzten Zeit ein Begriff gebildet, den man jetzt allgemein als „Rückstoß“ bezeichnet. Wenn man gewisse Körper der Einwirkung von Aktiniumpräparaten aussetzt, so erhalten sie einen aktiven Niederschlag von Actinium A, B und C, der schnell zerfallen mußte, wie ein Blick in die Zerfallstabelle des Aktiniums lehrt. Nun beobachteten aber bereits verschiedene Forscher, daß bei solchen mit Aktinium aktivierten Körpern eine geringe, langsam zerfallende Restaktivität bleibt. Arbeitete man in einem elektrischen Felde, so wurde die Restaktivität wesentlich stärker und konnte bis zu einem Viertel der Anfangsaktivität gesteigert werden. O. Hahn<sup>6)</sup> zeigte nun, daß diese Restaktivität von Aktinium X herrührte. Wie konnte das feste Aktinium X von dem Aktiniumpräparaten auf die zu aktivierenden Körper gelangen? Beim Aktinium X ließ sich weder ein hoher Dampfdruck noch eine kurze Emanation zwischen Radioaktinium und Aktinium X nachweisen. (s. Zerfallstabelle). Eine ausreichende Erklärung gibt folgende Annahme. Radioaktinium zersetzt sich explosionsartig zu Aktinium X und einem  $\alpha$ -Teilchen. Durch die Heftigkeit der Zersetzung erhält das entstehende Aktinium X einen Rückstoß und wird unter Umständen aus dem Molekülverband herausgeschleudert. Ist ein negatives elektrisches Feld in der Nähe, so werden die im Entstehungszustande positiv geladenen Atome von Aktinium X

<sup>4)</sup> Z. physik. Chem. **65**, 624; **66**, 752; **67**, 249 (1909).

<sup>5)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **149**, 477, 549 (1909); Z. physikal. Chem. **67**, 105.

<sup>6)</sup> Physikal. Zeitschr. **10**, 81 (1909).

noch wesentlich leichter aus dem Molekülverband herausgezogen.

Ähnliche Erscheinungen nahm Rutherford beim Aktivieren mit Radium wahr und Sidiney Hus und W. Makower<sup>7)</sup> fanden die Erscheinung des Rückstoßes bei Radium A, B und C. Sie kondensierten Radiumemanation, die mit ihren Zerfallsprodukten Radium A, B und C im radioaktiven Gleichgewicht stand, auf dem Boden einer Röhre, die evakuiert war und in flüssige Luft tauchte. Es zeigte sich, daß Teilchen des aktiven Niederschlags nach oben hin in die Röhre ausgestrahlt werden. Radium A, B und C zersetzen sich explosionsartig, indem  $\alpha$ -Teilchen (bei RaC auch  $\beta$ -Teilchen) ausgesendet werden. Die Restatome erhalten hierbei Rückstöße, die es bei einigen Atomen bewirken, daß sie von der festen Masse weggeschleudert werden.

Das Studium der Erscheinung, die wir jetzt als Rückstoß interpretieren, hat zu einer Methode geführt, neue radioaktive Körper zu entdecken und abzuscheiden. ThD ist so aufgefunden worden und Act. C läßt sich so leichter abscheiden als auf chemischem Wege.

Die Frage, ob die Radioaktivität eine allgemeine Eigenschaft der Elemente ist, wurde zuerst von Madame Curie<sup>8)</sup> experimentell untersucht. Sie fand indessen außer Uran und Thorium kein Element, dessen Aktivität größer war als ein Prozent von der des metallischen Urans. Nach ihr beschäftigte sich Campbell<sup>9)</sup> mit dieser Frage. Auf Grund eines empfindlichen Versuchsverfahrens kam er zu dem Schluß, daß es außer Ur und Th samt ihren Familien noch andere selbstzerfallende Elemente gibt. Besonders war dies beim K, Rb und Pb nachzuweisen. Für das letztere Element wiesen Elster und Geitel<sup>10)</sup> nach, daß seine Aktivität vom RaF herrührt, daß also die Strahlung dieses Elements — wenigstens der Hauptsache nach — von einer Verunreinigung herkommt.

Neuerdings haben M. Levin und R. Ruehr<sup>11)</sup> mit der photographischen Methode systematische Versuche bei allen Gruppen der Elemente des periodischen Systems angestellt. Diese Methode hat den Vorzug großer Empfindlichkeit, und ursprünglich kleine Wirkungen akkumulieren sich mit der Zeit in ihrer Wirkung auf die Platte, aber sie gibt auch zu vielen Täuschungen Anlaß. Um solchen Täuschungen zu entgehen, wurden stets Kontrollversuche angesetzt und folgendermaßen ~~geföhrt~~: Die photographischen Platten von Hauff & Comp. in Feuerbach wurden in schwarzes Papier eingewickelt und auf die lichtempfindliche, nur mit einer Lage Papier bedeckte Seite durchlochte Messingbleche gelegt. Auf die Löcher dieser Matrizen kam Seidenpapier mit der zu untersuchenden Substanz. Die Expositionszeit betrug ein halbes Jahr. Strahlen konnten so natürlich nicht entdeckt werden.

Von den Elementen der ersten Gruppe des periodischen Systems wirkten nur Salze des Kaliums und Rubidiums auf die photographische Platte.

7) Ibid. S. 361.

8) Die Wissenschaft 1, 14.

9) Jahrb. f. Radioakt. 2 434.

10) Physikal. Zeitschr. 7, 841; 8, 273, 776.

11) Physikal. Ztschr. 10, 576.

Von denen der zweiten Gruppe war nur bei den Berylliumsalzen eine Wirkung zu konstatieren und diese rührte zum Teil von einer Beimengung von Radium her, so daß, wenn Beryllium überhaupt selbst Strahlungen besitzt, diese sehr gering sind. In der folgenden Gruppe zeigte das Element Lanthan eine Einwirkung, die indessen ebenfalls von einer Beimengung herrühren kann. Ähnlich steht es mit den Elementen der vierten Gruppe. Blei von den Wasserleitungen in Pompeji und solches, das vor hundert Jahren in Clausthal gewonnen wurde, zeigte keine Einwirkung, und nur bei Cerpräparaten waren Schwärzungen der photographischen Platte zu konstatieren. Aber Cerpräparate verschiedener Herkunft zeigten verschiedene Aktivität, so daß auch hier Verunreinigungen die Wirkung verursacht haben können. Von den Elementen der fünften Gruppe schwärzten Niobsäure und Tantsäure die Platten in geringem Maße. Verunreinigungen mit Thorium oder Radium konnten nicht nachgewiesen werden. Wenn indessen Niob eine individuelle Aktivität besitzt, so kann sie höchstens ein Zehntel der Aktivität des Kaliums betragen, die des Tantals müßte noch viel geringer sein. Von den seltenen Erden war je ein Präparat von Erbium und Neodym etwa ein Zehntel so stark aktiv wie Kalium. Die Elemente der anderen Gruppen zeigten keine Einwirkung auf die photographische Platte.

Ergänzen wir die Resultate dieser Untersuchung durch die anderer Forscher, so ergibt sich folgendes. Eigene Radioaktivität haben außer den eigentlichen Radioelementen Kalium und Rubidium. Bei diesen beiden Elementen scheint die Aktivität nicht durch Beimengungen bedingt zu sein. Wenigstens gelang es besonders beim Kalium<sup>12)</sup> resp. seinen Salzen bis jetzt nicht, durch Fraktionierungen verschiedener Art die Aktivität anzureichern, und analog ist es beim Rubidium. Das Kalium sendet  $\beta$ -Strahlen aus, das Rubidium scheint neben  $\beta$ -Strahlung auch eine  $\alpha$ -Strahlung zu besitzen, denn ein Teil derselben wird bereits von Papier absorbiert. Daraus folgt, daß Kalium und Rubidium nicht das gleiche aktive Prinzip haben können. Zerfallsprodukte hat man bei beiden Elementen noch nicht nachweisen können. Bei den anderen Elementen, welche Anzeichen von Strahlungen haben, ist das Studium noch zu wenig weit gediehen, um sichere positive Schlüsse zu ziehen.

Wenden wir uns jetzt den Radioelementen mit Zerfallreihen zu. Nach wie vor gibt es deren drei: Uran, Aktinium und Thorium.

Die Uranreihe hat im vergangenen Jahre eine Anzahl von Ergänzungen erhalten. J. Danne fand bei der Darstellung von Uran X aus Uran ein neues radioaktives Produkt, das er Radiouran nannte. Es soll die Muttersubstanz von Ur X sein, so daß es sich zwischen Ur und Ur X einreihen.

Um die Umwandlung von Ur in Ra zu studieren, hatte F. Soddy vor vier Jahren Lösungen von reinem radiumfreiem Uransalz dargestellt. Bald ließ sich aber in diesen Uransalzlösungen Radium nachweisen. Die Bildung dieses Radiums nimmt, linear mit dem Quadrat der Zeit zu. Wenn man nun zwischen Uran und Radium nur ein lang-

12) N. Campbell.

lebiges Zwischenprodukt (Ionium) annimmt, so berechnet sich aus den Beobachtungen bei obigen Lösungen die Halbierungskonstante zu 18 500 Jahre. Nun ergaben Beobachtungen bei nicht so alten Lösungen von reinem Uransalz, daß die gefundene Menge Radium kleiner ist, als sich aus obigen berechnet. Soddy sucht deshalb Versuch und Theorie dadurch in Einklang zu bringen, daß er zwischen UrX und Ionium noch ein Radioelement einfügt. Er nennt es Uran A und gibt seine Halbierungskonstante zu einem Jahr an.

Während das experimentelle Material für die Existenz von Uran A noch recht dürtig ist, haben die weiteren Untersuchungen über Ionium die Existenz dieses Radioelementes bestätigt. Ionium ist bekanntlich das Zerfallsprodukt der Uranreihe, aus dem sich das Radium direkt bildet. Boltwood zeigte, daß das Ionium chemisch dem Th sehr nahe steht,  $\alpha$ -Strahlen von weniger als 3 cm Reichweite aussendet und sich mit konstanter Geschwindigkeit in Radium zersetzt. Keetman hat dann auf Veranlassung von W. Marwald das Ionium chemisch und physikalisch näher charakterisiert und ein Trennungsverfahren von den seltenen Erden und anderen Gemengteilen ausgearbeitet. Nur von Thorium ist es noch nicht zu trennen. Ionium findet sich in allen Uranmineralien in einem konstanten Betrage zum Uran, woraus folgt, daß es ein Zerfallsprodukt des Urans ist. Das Verhältnis der Aktivitäten von Uran zu Ionium ist 1 : 0,34.

Eine sehr interessante und wichtige Untersuchung über die Flüchtigkeit des Radiumbromids im Vergleich zu den Bromiden des Bariums, Strontiums und Kaliums hat A. Stöck<sup>13)</sup> in Gemeinschaft mit H. Heyemann ausgeführt. Während  $\text{CaBr}_2$  bei  $720^\circ$ ,  $\text{SrBr}_2$  bei  $770^\circ$  und  $\text{BaBr}_2$  bei  $820^\circ$  zu sublimieren beginnen, machen es die Versuche der beiden Forscher wahrscheinlich, daß  $\text{RaBr}_2$  erst oberhalb  $900^\circ$  merklich verdampft. Wegen Mangels an reinem Radiumbromid konnte der Verflüchtigungspunkt nicht genau bestimmt werden. Jedenfalls ist aber Radiumbromid, wie es nach seiner Stellung im periodischen System zu erwarten war, schwerer flüchtig als Bariumbromid, und es gelang bei mehreren Barium-Radiumgemischen durch partielle Verflüchtigung den Rückstand an Uransalz anzureichern.

Diese Beobachtungen dürften für die Herstellung des Radiums von Bedeutung sein.

Im Vordergrunde des Studiums der radioaktiven Substanzen steht noch immer die Radiumemanation, und ihre Erforschung hat weitere Fortschritte gemacht. Sowohl Ruthergord<sup>14)</sup> als auch Ramsay und Gray<sup>15)</sup> haben sie kondensiert und sowohl in flüssigem wie in festem Zustande erhalten. Nach genügendem Abkühlen der gasförmigen Emanation bildete sich — unter dem Mikroskop leicht erkennbar — eine farblose Flüssigkeit, die sich, wie andere Flüssigkeiten, leicht verdampfen und wieder kondensieren ließ. Im auffallenden Lichte phosphoreszierte die Flüssigkeit schwach grün bis blaugrün. Kühlte man ein Röhrchen, das Emanation enthält, mit auf Baumwolle gespritzter

flüssiger Luft, so entsteht ein fester Körper, der in stahlblauem Glanze erstrahlt. Beim weiteren Abkühlen wird der Glanz weiß, dann gelb und schließlich orange. Wird jetzt die Abkühlung unterbrochen, so beobachtet man die obigen Färbungen in umgekehrter Reihenfolge.

Der Siedepunkt der Emanation liegt nach Ramsay und Gray bei  $-62^\circ$  (nach Ruthergord bei  $-65^\circ$ ) der Schmelzpunkt bei  $-71^\circ$ . Die kritische Temperatur ist  $104,5^\circ$ , der kritische Druck 47,45 mm. Für das Atomgewicht der Emanation leiteten Ramsay und Gray den Wert 176 ab, nach der Atomzerfallshypothese müßte er 222 betragen.

T. Royds<sup>16)</sup> maß das Spektrum der Radiumemanation mit einem Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius und erhielt Wellenlängen von außerordentlicher Genauigkeit. Er fand Übereinstimmung mit den früheren Resultaten.

Die Riesenenergie, welche der Radiumemanation innewohnt, hat schon viele Versuche veranlaßt, sie auszunutzen. Bekanntlich haben Ramsay und Cameron gefunden, daß bei der Einwirkung von Radiumemanation auf wässrige Lösungen von Kupfersulfat oder Kupfernitrat geringe Mengen von Lithium und Argon entstehen. Dadurch wurde ein Zerfall von Kupfer in Lithium und überhaupt eine Spaltung der Elemente höheren Atomgewichts der ersten Gruppe des periodischen Systems in solche niederen Atomgewichts der gleichen Gruppe inauguriert. Frau Curie und Fräulein Gleditsch haben diese Versuche statt in Glas- in Platingefäßen nachgemacht, konnten aber hier einen analogen Zerfall nicht beobachten. Zugleich wiesen sie die Möglichkeit nach, daß das von Ramsay und Cameron beobachtete Lithium von den Glasgefäßen stammen könne, die die Forscher bei ihren Versuchen verwendeten. Perriman<sup>17)</sup> hat nun Radiumbromid als solches auf Kupfer und Gold einwirken lassen, aber auch keine Umwandlung dieser Elemente nachweisen können. Ramsay<sup>18)</sup> hält aber die Richtigkeit aller seiner Beobachtungen aufrecht und ist der Ansicht, daß bei den Wiederholungen die richtigen Bedingungen für das Gelingen der Umwandlung nicht wieder getroffen wurden. Ja, er bringt in Gemeinschaft mit F. L. Ushe<sup>19)</sup> für die vierte Gruppe des periodischen Systems experimentelle Belege für eine Transmutation von Thorium, Blei, Zirkon, Titan und Silicium in Kohlenstoff.

Die Versuchsanordnung der beiden Forscher war die folgende. Die von einer wässrigen Lösung von Radiumbromid (enthaltend 0,2111 g met. Ra) in einer Woche erzeugte Menge Gas (25 ccm) wurde explodiert, wobei 0,5 ccm Gas übrig blieb, das 0,0912 ccm Emanation enthielt. Dieser halbe Kubikzentimeter wurde zunächst in einem kleinen zugeschmolzenen Röhrchen mit feuchtem Kaliumhydroxyd zusammengebracht und das so von der Kohlensäure befreite Gas in ein luftleer gepumptes Kölbchen übergeführt, das die Lösung enthielt, deren Beeinflussung durch Radiumemanation ge-

<sup>13)</sup> Berl. Berichte 42, 4088 (1909).

<sup>14)</sup> Phil. Mag. 17, 723.

<sup>15)</sup> J. chem. soc. 95, 1073.

<sup>16)</sup> Phil. Mag. 17, 202 (1909).

<sup>17)</sup> J. chem. soc. 93, 1775 (1909).

<sup>18)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 261.

<sup>19)</sup> Berl. Berichte 42, 2930 (1909).

	Halbierungskonstante	Strahlung
Uran . . . . .	ca. $5,8 \cdot 10^8$ Jahre	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Radiouran od. U' von Danne)	—	—
↓		
Uran X (U'')	22 Tage	$\beta$ - $\gamma$ -Strahlen
↓		
(Uran A von Soddy) . . .	1 Jahr	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Jonium . . . . .	ca. 2000–3000 Jahre	$\alpha$ , $\beta$ -Strahlen
↓		
Radium . . . . .	1900 Jahre	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Radiumemanation . . . .	3,75 Tage	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Radium A . . . . .	3 Min.	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Radium B . . . . .	26 Min.	$\beta$ -Strahlen
↓		
Radium C <sub>1</sub> . . . . .	19 Min.	$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -Strahlen
↓		
(Radium C <sub>2</sub> ) . . . . .	sehr rasch zerfallend	
↓		
Radium D (Radioblei) . . .	12 Jahre	strahlenlos
↓		
Radium E <sub>1</sub> . . . . .	6 Tage	strahlenlos
↓		
Radium E <sub>2</sub> . . . . .	4,8 Tage	$\beta$ -Strahlen
↓		
Radium F (Polonium) . . .	140 Tage	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Blei (?) . . . . .		

prüft werden sollte. Darin verblieb sie vier Wochen lang, nach welcher Zeit ihre Energie erschöpft war. Nun war in den Gefäßen, welche wässrige Lösungen von Kieselfluorwasserstoffsäure, Titansulfat, Zirkonnitrat, Thoriumnitrat und Bleichlorat enthielten, Kollensäure, in einigen auch Kohlenoxyd nachweisbar. Zur Kontrolle war eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in analoger Weise mit Radiumemanation behandelt worden. Bei ihr konnte aber keine Spur von Kohlenstoffverbindung nachgewiesen werden. Die Menge Kohlenstoff, die von einem Kubikmillimeter Emanation herrührt, war in den verschiedenen Fällen die folgende: Lösung von  $H_2SiF_6$ ;  $Ti(SO_4)_2$ ;  $Zr(NO_3)_4$ ;  $Th(NO_3)_4$ ;  $Pb(ClO_3)_2$

I	II	I	II		
mg	mg	mg	mg	mg	mg
0,518	0,982	1,071	0,873	2,93	0,968
					0,102

Nach diesen Versuchen würden also die Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems unter der Einwirkung von Radiumemanation zum Teil in Kohlenstoff zerlegt werden. Die gebildeten Mengen Kohlenstoff sind indessen nicht gleich. Mit Ausnahme des Bleies geben die Elemente mit hohem Atomgewicht mehr Kohlenstoff als die mit niedrigem. Man kann daraus schließen, daß sie leichter spaltbar sind.

Diese Transmutationen von Elementen muß man einstweilen noch skeptisch aufnehmen. Sie können erst dann Aussicht auf allgemeine Anerken-

nung haben, wenn alle Fehlerquellen (besonders das Arbeiten in Glasgefäßen) ausgeschlossen sind, und die Umwandlung auch anderen Chemikern gelingt.

Bekanntlich hat Giesel gefunden, daß Radiumsalze Wasser zersetzen, wenn sie darin gelöst sind. Ramsay gab dann an, daß hierbei stets ein Überschuß von Wasserstoff entstehe. A. Debierne<sup>20</sup>), der diese Erscheinung studierte, fand, daß kein Überschuß von Wasserstoff erzeugt wird, sondern Knallgas entsteht. Doch kann auch Ramsay's Angabe zutreffen, denn M. Kernbaum<sup>21</sup> fand, daß sich bei gewissen Versuchsbedingungen auch Wasserstoffsperoxyd durch Einwirkung von Radiumemanation auf Wasser bildet:  $2H_2O = H_2O_2 + H_2$ . Die Reaktion wird vermutlich durch die  $\beta$ -Strahlen des Radiums verursacht, denn als Debierne einige Zehntelgramme durch eine Glaswand hindurch auf Wasser wirken ließ, beobachtete er die Zerlegung in Knallgas ebenfalls. Eine wässrige Lösung von 1 g Radium vermag täglich 13 ccm Knallgas zu liefern. Nach Dewart<sup>22</sup>) erzeugt 1 g Radium täglich eine Heliummenge von 0,37 cmm.

Radium, von dem man bisher annahm, daß es nur  $\alpha$ -Strahlen aussendet, scheint nach O. Hahn und Lise Meitner<sup>23</sup>) auch  $\beta$ -Strahlen abzugeben, die aber weich, d. h. leicht absorzierbar sind. Möglicherweise ist das Ra komplex und zerfällt zunächst in ein RaX, das die Muttersubstanz der Emanation ist.

Radium A hat nach W. Makower<sup>24</sup>) schon bei  $800^\circ$  eine merkliche Dampfspannung und ist bei  $900^\circ$  vollkommen flüchtig. Für Radium B liegt der Verflüchtigungspunkt wahrscheinlich unterhalb  $710^\circ$ . Radium C auf Platin oder Nickel niedergeschlagen, verflüchtigt sich bei  $1200^\circ$  völlig. Bei Quarz als Unterlage ist aber die Verflüchtigung bei  $1300^\circ$  noch unvollständig. Im Gegensatz zu RaA und RaB hat das RaC im Augenblick seiner Entstehung keine elektrische Ladung.

Nach einer neuen Untersuchung von O. Hahn und Lise Meitner<sup>25</sup>) ist das Radium C kein einheitlicher Körper. Es scheint noch ein sehr schnell zerfallendes Radioelement zu enthalten, das mit den langsam wirkenden chemischen Methoden nicht zu fassen ist. Sie nennen das bisherige Radium C mit der Halbierungskonstante von 19 Minuten RaC<sub>1</sub> und das rasch zerfallende neue Element RaC<sub>2</sub>. Die Uranreihe stellt sich darnach augenblicklich nach obigem Schema, wobei die in Klammer ge-

<sup>20</sup>) Compt. r. d. Acad. d. sciences **148**, 703 (1909).

<sup>21</sup>) Ibid. **148**, 705.

<sup>22</sup>) Proc. Roy. Soc. **81**, 280, Ser. A.

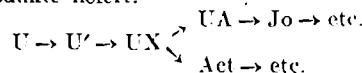
<sup>23</sup>) Physikal. Zschr. **10**, 741.

<sup>24</sup>) Le Radium **6**, 50.

<sup>25</sup>) Physikal. Ztschr. **10**, 697.

setzten Radioelemente noch nicht mit genügender Schärfe charakterisiert sind.

Das vergesellschaftete Vorkommen von Uran und Aktinium in konstantem Verhältnis spricht u. a. dafür, daß auch Aktinium möglicherweise ein Zerfallsprodukt des Urans ist. Mc Coy und Rohs haben einen Stammbaum vorgeschlagen, nach welchem UrX außer Strahlen zwei radioaktive Zerfallsprodukte liefert:



Sichere Beweise für einen solchen Zerfall liegen indessen nicht vor.

Das wesentliche über die Forschungen in der Aktiniumreihe ist bereits früher gesagt worden. Sie sieht zurzeit folgendermaßen aus:

	Halbierungs-konstante	Strahlung
Aktinium . . . . .	—	strahlenlos
↓		
Radioaktinium . . . .	19,5 Tage	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Aktinium X . . . . .	10,2 Tage	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Aktiniumemanation . . . .	3,9 Sek.	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Aktinium A . . . . .	36 Min.	strahlenlos
↓		
Aktinium B . . . . .	2,2 Min.	$\alpha$ , $\beta$ -Strahlen
↓		
Aktinium C . . . . .	5,1 Min.	

Über das Thorium in seiner Bedeutung für die Radioaktivität der Erde berichtet zusammenfassend G. A. Blane<sup>26)</sup>, während J. Joly<sup>27)</sup> Zahlen über den Thoriumgehalt von Gesteinen der Erdoberfläche gibt. Es ist darnach ein ungemein verbreitetes Element. Die Thoriumreihe hat augenblicklich folgendes Aussehen:

	Halbierungs-konstante	Strahlung
Thorium . . . . .		$\alpha$ -Strahlen
↓		
Thorium I . . . . .	5,5 Jahre	keine Strahlen
↓		
Mesothorium . . . . .		
Thorium 2 . . . . .	6,2 Std.	$\beta$ -Strahlen
↓		
Thorium 3 (Radiothorium) . . . . .	736 Tage	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Thorium X . . . . .	3,6 Tage	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Thoriumemanation . . . .	54 Sek.	$\alpha$ -Strahlen
↓		
Thorium A . . . . .	11 Std.	$\beta$ -Strahlen
↓		
Thorium B . . . . .	55 Min.	$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -Strahlen
↓		
Thorium C . . . . .	wenige Sek.	$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -Strahlen
↓		
Thorium D . . . . .	3,1 Min.	$\beta$ -Strahlen

<sup>26)</sup> Phil. Mag. 1909, 146.

<sup>27)</sup> Ibid. 1909, 140.

Ein wertvolles Mittel zur Erkennung des chemischen Charakters radioaktiver Substanzen haben D. Ströholm und The Svedberg<sup>28)</sup> in der Isomorphie gefunden. Sie ließen Lösungen, die radioaktive Substanzen enthalten, mit Salzen verschiedener Elemente krystallisieren. Es zeigte sich, daß die Radioaktivität der Lösungen viele Salze gar nicht beeinflußte und sich nur an einige heftete, mit denen die betreffende radioaktive Substanz eben isomorph ist. Aus einer Lösung, die Aktinium X enthielt, ließen die beiden Forscher z. B. Kalium-, Magnesium- und Lanthansalze krystallisieren. Die Krystallisationen waren völlig inaktiv. Als aber Barium- und Bleisalze aus der aktinium X-haltigen Flüssigkeit auskrystallisierten, waren sie stark radioaktiv durch Aktinium X. Daraus schlossen Ströholm und The Svedberg, daß Aktinium X zur Gruppe der Erdalkalimetalle gehört. Genau so wie Aktinium X verhielt sich ThX. Aktinium in gleicher Weise untersucht erwies sich als isomorph mit Lanthan, Radioaktinium und Thorium, während letzteres Element wieder mit Th<sub>3</sub> isomorph war.

Diese Untersuchungen haben für die Systematik der radioaktiven Elemente bereits wertvolle Anhaltspunkte gegeben. Es zeigte sich nämlich ein ausgesprochener Parallelismus zwischen den Zerfallsprodukten der drei radioaktiven Elemente. In jeder Reihe kommt nämlich unmittelbar vor den Emanationen ein Radioelement, das zur Reihe der alkalischen Erdmetalle gerechnet werden muß, zumal diese Elemente sich auch chemisch sehr ähnlich sind. Vor diesen Elementen kommen Radiothorium, Radioaktinium und Ionium. Die ersten zwei sind nach den Untersuchungen der schwedischen Forscher mit Thorium isomorph, und Ionium, das daraufhin noch nicht untersucht ist, folgt in seinen chemischen Reaktionen dem Thorium. Die Emanationen gleichen sich als Gase der Argonreihe. Es ist nicht ausgeschlossen, daß überhaupt jedem Element einer Reihe je ein Element mit sehr ähnlichen Eigenschaften in den beiden anderen Reihen entspricht.

Augenblicklich ist Radium wieder in etwas größerer Menge wie bisher im Handel zu haben. Angereichertes Radiumsalz aus den Uranrückständen von Joachimsthal verkauft das österreichische Handelsministerium. In England, wo Uranerze nach einem Verfahren von Ramsay auf Radium verarbeitet werden, wurde eine „Radiumbank“ errichtet, die auch Präparate ausleiht. In Kreuznach werden die Quellenabsätze an Radium angereichert und mit dem Produkte emanationhaltiges Badewasser hergestellt.

Bekanntlich finden sich in den uns zugänglichen Schichten der freien Atmosphäre Ionen, die sich dauernd regenerieren. Die Hauptursac für ihre stete Neubildung ist in den radioaktiven Emanationen zu suchen, die sich in den Erdcapillaren immer vorfinden. Durch Diffusion verbreiten sich diese Emanationen in den darüber liegenden Luftsichten und sinkender Luftdruck befördert

<sup>28)</sup> Z. anorg. Chem. 61, 339; 63, 197.

<sup>29)</sup> Vgl. G. A. Blane, Die radioaktiven Stoffe der Erdatmosphäre. I. Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr. 6, 502 (1910).

diese Diffusion. Manche Emanationen können bis zu beträchtlicher Höhe aufsteigen und nach F 1 e m - m i n g<sup>30)</sup> ist selbst in mehr als 3000 m Höhe noch Radioaktivität nachzuweisen, ja meist ist in der Höhe die Aktivität erheblich höher als auf der Erde.

H. E b e r t und P. E v e r s<sup>31)</sup> zeigten nun aus den Abklingungskurven der induzierten Aktivität, daß weder Radium- noch Thoriumemanation allein imstande sind, die beobachteten Wirkungen hervorzubringen. Vielmehr treten beide Arten von Emanation gemischt auf und auch Aktiniumemanation ist zuweilen nachweisbar.

Ausgedehnte Messungsreihen von H. B r a n d e s<sup>32)</sup> ergaben, daß der Emanationsgehalt der Bodenluft mit der Tiefe rasch wächst, aber schon bei 2 m Tiefe sein Maximum erreicht hat.

Rechnungen von H. M a c h e<sup>33)</sup> beweisen, daß schon die bloße Diffusion dieser Emanationen imstande wäre, den normalen Ionengehalt des Luftmeeres dauernd zu regenerieren. Nun kommt noch hinzu, daß außer den radioaktiven Emanationen auch feste Umwandlungsprodukte der Emanationen in der Atmosphäre herumschwirren oder auf Körpern niedergeschlagen werden, die dauernd der Luft ausgesetzt bleiben und die ihrerseits wieder ionisierend wirken können. Der Austritt von Emanation in die Luft wird aber durch verschiedene Faktoren reguliert. A. G o c k e l hat z. B. ganz neuerdings auf den Einfluß hingewiesen, den die Durchfeuchtung und das Gefrorensein des Bodens auf den Austritt der Emanation haben und auf die Rolle des Luftdrucks ist schon hingewiesen worden. So kommt es, daß die Ionisation der Luft an ein und demselben Ort starke zeitliche Schwankungen zeigt. Es ist natürlich von größtem Werte, diese Schwankungen systematisch zu beobachten und zu studieren. Darum konstruierte H. E b e r t einen Registrierapparat, der den Übergang ionisierender Emanation aus dem Erdboden in die darüber liegende Luftmasse kontinuierlich verfolgt. Der Apparat ist so eingerichtet, daß er die Aktivität gleich in M a c h e schen Einheiten aufschreibt und zugleich Temperatur und Barometerstand registriert. Nach den bisherigen Resultaten zeigt die dem Erdboden entsteigende Menge Emanation eine deutliche tägliche und vielleicht auch jährliche Periode. Das Maximum liegt gegen Morgen, im Laufe des Vormittags sinkt die Tageskurve mehr oder weniger rasch herab, erhebt sich um Mittag zu einem intermediären Maximum, um dann wieder zu sinken und erst gegen Abend wieder anzusteigen.

Diese Beobachtungen dürften für das Studium der Radioaktivität der Quellwässer von Bedeutung werden.

Die Untersuchung der Quellwässer auf Radioaktivität hat inzwischen erfreuliche Fortschritte gemacht und eine beträchtliche Anzahl von Quellen ist im vergangenen Jahre auf Radioaktivität hin untersucht worden.

Zunächst sei über eine Verbesserung des Fontaktoskops berichtet, die H. M a c h e und St. M e y e r angegeben haben<sup>34)</sup>. Beim Fontaktoskop von

E n g l e r und S i e v e k i n g wird bekanntlich das zu untersuchende Wasser in einer Blechkanne von 10 l Inhalt mit Luft geschüttelt und dadurch des größten Teils seiner Emanation beraubt. Nach dem Schütteln wird die Kanne geöffnet und das Elektroskop samt Zerstreuungskörper eingesetzt. Nun bleibt der Inhalt der Kanne mit der Außenluft durch eine kleine Öffnung in Verbindung, durch die eben der Zerstreuungskörper geht. Durch diese Verbindung mit der Außenluft können durch Luftströmungen bei warmem Wasser unkontrollierbare Verluste an Emanation eintreten. Auch durch den Zerstreuungskörper wird ein kleines Volumen aktivierte Luft aus der Kanne verdrängt und geht für die Messung verloren. Diese Nachteile sucht nun das Fontaktoskop von M a c h e und M e y e r zu umgehen. Als Zerstreuungskörper dient hier ein Stift, der sich bereits beim Schütteln des Wassers mit der Luft in der Kanne befindet. Nach dem Schütteln wird das Elektroskop hermetisch aufgesetzt, und der Stift etwas in die Höhe geschoben, wobei er sich von der Kanne löst, zugleich den oberen Elektroskopraum abschließt und isoliert wird. Bei dieser Konstruktion sind also die oben erwähnten Mängel beseitigt.

Die am stärksten radioaktive Quelle, die bis jetzt bekannt ist, ist eine kalte Quelle (13°) und befindet sich in St. Joachimsthal. Sie tritt an der Sohle des Danielstollens, Roter Gang im ärarischen Bergwerk, zutage und ist ein nur ganz schwach fließendes Wässerchen, das ca. 30 hl täglich liefert. Aber seine Aktivität beträgt 2050 Macheeinheiten<sup>35)</sup>. Wie sehr diese Quelle alle anderen an Radioaktivität übertrifft, das erhellt aus dem Werte für die zweitstärkste radioaktive Quelle, die bis jetzt bekannt ist. Sie wurde am gleichen Orte im gleichen Bergwerke und demselben Stollen aufgefunden. Ihre Aktivität beträgt 756 Macheeinheiten. Nun folgt eine altrömische Quelle auf der Insel Ischia, bei deren Wasser C. E n g l e r 372 M.-E. maß. Die viertstärkste Quelle findet sich aber wieder in St. Joachimsthal und zeigt 185 M.-E. Die anderen Quellen dieses Ortes schwanken in ihrer Aktivität zwischen 14 und 59 M.-E. Bekanntlich ist in Joachimsthal jetzt ein ganz eigenartiges Bad errichtet worden. Das Wasser der stärksten Quellen Joachimsthal wird gemeinsam aufgefangen und durch eine fast 4 km lange Rohrleitung dem Badehause zugeführt. Am Stollenmundloch, sehr nahe am Verbrauchsseite zeigt dies gemischte Wasser eine Aktivität von 600 M.-E. Mit der Radioaktivität dieses Wassers kann einstweilen kein anderes natürliches auch nur im entferntesten konkurrieren.

In Joachimsthal sind auch die geologischen Verhältnisse im Zusammenhang mit der Radioaktivität des Wassers gut studiert und werden immer im Auge behalten. Der Erfolg ist dann auch nicht ausgeblieben. Man weiß genau an welchen Orten man hochradioaktives Wasser zu erwarten hat.

Nicht ganz so liegen die Verhältnisse im benachbarten Sachsen. Hier hatte man große Hoffnungen auf Wässer gesetzt, die mit Uranerzlagerstätten in Berührung sind. Auf Veranlassung des sächsischen Finanzministeriums hat Herr Prof.

<sup>30)</sup> Physikal. Ztschr. 9, 801.

<sup>31)</sup> Ibid. 4, 162.

<sup>32)</sup> Inaug.-Diss. Kiel 1905.

<sup>33)</sup> Wiener Sitzungsber. 114, Abt. IIa, 1377.

<sup>34)</sup> Physikal. Ztschr. 10, 860 (1909).

<sup>35)</sup> Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt 1908, S. 386.

Schiffner umfangreiche Untersuchungen sämtlicher in Betracht kommenden Quellwässer durchgeführt. Über den ersten Teil dieser Untersuchungen wurde im vorigen Jahre referiert. Der zweite, letztthin erschienene Teil<sup>36)</sup> ist in Gemeinschaft mit Herrn Diplomingenieur M. Weidig ausgeführt. In dieser Untersuchung wird den geologischen, physikalischen und chemischen Verhältnissen, die in Betracht kommen, Rechnung getragen, und so ist eine vorzügliche Grundlage für die künftige Ausbeutung dieser Wässer gegeben. Hier hat es sich gezeigt, daß das Auftreten stark radioaktiver Wässer keineswegs an die Nähe von Uranerzlagerstätten geknüpft ist. Vielmehr wurden an mehreren Orten radioaktive Wässer von zum Teil erheblicher Stärke und bedeutender Ergiebigkeit gefunden, an denen die Anwesenheit von Uranerzen nicht nachweisbar und nicht wahrscheinlich war. Ja in Revieren, wo früher Uranerze gewonnen wurden, und wo man stark radioaktive Wässer vermuten mußte, zeigte sich eine relativ geringe Aktivität. Das dürfte meist daran liegen, daß die Wässer nicht an ihrem Austrittspunkte abgefangen und untersucht werden konnten, sondern an einem entfernten Stollenmundloch. Auch in Joachimsthal zeigen die Wässer, die aus alten und nicht mehr zugänglichen Stollen austreten, relativ niedrige Aktivitäten. Stärker radioaktive Quellen wurden in Gebieten gefunden, wo das Wasser mit Granit in Berührung war, der Uranglimmer als akzessorischen Bestandteil enthielt. Das Wasser eines Brunnens in Lauter zeigte z. B. eine Aktivität von 23 M.-E. Aus geologischen und bergbaulichen Gründen konnte man im sog. Schneeberger Kobaltfeld höhere Aktivitäten beim Wasser erwarten, und diese Erwartung wurde nicht getäuscht. Die Untersuchung der Wässer dieses Gebietes litt durch die unerwartet früh eingetretene Schneeschmelze. Mehr als zehn Quellwässer dieses Gebietes zeigten eine Stärke von über 10 M.-E., einige sogar erheblich höhere Werte. Das Wasser vom „Fürstenstollenort auf dem Katherina Flachen“ hatte 38 M.-E., das vom „Name Jesus-Stolle auf dem Eva Spat“ 45 M. E., das vom „Fürstenstolle auf dem Friedefürst Spat“ 47 M.-E. Alle übertraf aber das Wasser des „100 Lachterort auf einem unbenannten Flachen“, das 73 M.-E. ergab. Dies dürfte zurzeit das stärkst radioaktive Wasser in Sachsen sein. Die Untersuchung von Schiffner und Weidig hat mit Rücksicht auf den praktischen Zweck ergeben, daß in Sachsen Wässer von zum Teil recht erheblicher Stärke und Ergiebigkeit vorkommen und für den Fall, daß die Radioaktivität der Wässer als wesentlicher Heilfaktor erkannt wird oder in Mode kommt, dürften die Voraussetzungen für die Errichtung von Radiobädern in diesem Lande vielleicht gegeben sein. Auf die Ausführungen von Schiffner und Weidig über diese Fragen am Schlusse ihres Werkchens kann nur verwiesen werden.

Die Radioaktivität des Wassers und der frei ausströmenden Gase der Wiesbadener Thermalquellen hat F. Henrich<sup>37)</sup> untersucht. Diese

<sup>36)</sup> „Radioaktive Wässer in Sachsen“. II. Teil. *Craz und Gerlach* in Freiberg 1909; siehe Ref. über dieses Buch in dieser Z. **23**, 364 (1910).

<sup>37)</sup> Z. f. Elektrochem. **1909**, 751ff.; Z. anorg. Chem. **65**, 117ff. (1909).

Quellen treten aus den Gesteinen der devonischen Formation aus, und alle entspringen auf einem relativ kleinen Terrain in der Mitte der Stadt. Die chemische Zusammensetzung dieser Quellen ist durchweg sehr ähnlich. Bei der größten Quelle, dem Kochbrunnen, hat sich die chemische Zusammensetzung des Wassers im Laufe eines halben Jahrhunderts nicht merklich geändert. Ihr Wasser muß darum aus beträchtlicher Tiefe kommen (juvenile Quelle), auch die anderen Quellen scheinen von atmosphärischen Niederschlägen nicht beeinflußt zu werden. Die Aktivität des Wiesbadener Thermalwassers wird durch Radiumemanation hervorgerufen, Thoriumemanation ließ sich bis jetzt noch nicht nachweisen. Im Wasser sind Spuren von Radiumsalz vorhanden. Die am stärksten radioaktive heiße Quelle Wiesbadens ist ein kleines, träge fließendes Brünnchen in der Wilhelmsheilanstalt, das in einer Stunde nur 90 l Wasser liefert. Seine Aktivität beträgt 16 M.-E. In seiner chemischen Zusammensetzung gleicht das Wasser dieses Brünnchens fast genau der der größten Quelle Wiesbadens, dem Kochbrunnen, von dem es etwa 5 Minuten entfernt liegt. Die Aktivität des Kochbrunnens beträgt nur 1,2 M.-E. Aus der letzteren Quelle treten freilich viel größere Gasmengen aus als aus obigem Brünnchen. Von den stärker radioaktiven Quellen Wiesbadens seien die des „Savoy-Hotels“ (10,4 M.-E.) und des „goldenen Rosses“ (10,3 M.-E.) erwähnt. Die Sinter der Wiesbadener Thermalquellen enthalten Spuren von Radium und Radiothorium. Man kann mit ihnen Wasser künstlich ziemlich stark aktivieren resp. die Aktivität des Wassers verstärken, wenn man sie einem einfachen chemischen Konzentrationsverfahren unterwirft.

Eine genaue Untersuchung der Gesteine des Taunusgebirges, des Basaltes aus der Nähe von Wiesbaden und der Tertiärschichten in dieser Stadt ergab keine solchen Aktivitäten, daß das Wasser sie von diesen Gesteinen haben könnte. Es scheint vielmehr, daß das Wasser seine Aktivität von den Gasen erhält, die mit ihm austreten. Jedenfalls zeigen diese eine weitaus höhere Aktivität als das Wasser, wie folgende Tabelle von den drei Hauptquellen lehrt:

	i. 10 <sup>3</sup>	i. 10 <sup>3</sup>
	für Wasser	für Gase
Kochbrunnen . . . . .	1,2	30,5
Adlerquelle . . . . .	0,9	22,7
Schützenhofquelle . . . . .	6,9	42,8

Umgekehrt scheint es nach Untersuchungen von G. Massol und P. Besson<sup>38)</sup> in Uriage les Bains (Isère) zu sein. Hier sind die im Wasser gelösten Gase 4—5mal stärker als die frei mit dem Wasser ausströmenden Gasgemische.

Das radioaktive Verhalten der Wässer von Graz und Umgebung untersuchte A. Wellik<sup>39)</sup> in 81 Fällen. Neben völlig inaktiven und mäßig radioaktiven Quellen fand er Wasser von erheblicher Aktivität nur am Südabhang des Schöckels: 16 bis 13 M.-E. Sie treten aus Gneis aus. Keine der anderen Quellen hatte eine Aktivität von über 3,11 Macheeinheiten. A. Schweitzer<sup>40)</sup> untersuchte

<sup>38)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **147**, 844, 848.

<sup>39)</sup> Wiener Monatshefte **1909**, 89.

<sup>40)</sup> Arch. Soc. phys. et nat. Genève **27**, 256.

40 schweizer Quellen und fand bei den meisten Werte von 0,17—3,77 M.-E., bei dreien aber bedeutend höhere Zahlen, nämlich 8,16, 11 und 47 M.-E. — Im F r e s e n i u s schen Laboratorium in Wiesbaden bestimmte L. G r ü n h u t die Radioaktivität des großen Sprudels zu Altheide in Schlesien und fand sie zu 1,15 M.-E.

Die Erforschung der Radioaktivität der Quellen ist jetzt über das Anfangsstadium hinaus, muß aber noch wesentlich weiter ausgedehnt werden. Vieles in den Beziehungen zwischen der Radioaktivität des Wassers und den Gesteinen, die es durchfließt, kann nie völlig aufgeklärt werden, weil man den Lauf der Quellen in der Erde nicht verfolgen kann, und ihr Wasser oft andere geologische Schichten durchfließt, als die sind, aus welchen es austritt. Immerhin hat man bereits gewisse Anhaltspunkte für Gesetzmäßigkeiten zwischen Geologie und Radioaktivität der Quellwasser erhalten<sup>41)</sup>. Kalte Quellen haben im Granit und Gneis eine höhere Aktivität als in krystallinischen Schiefern und Phylliten, in diesen wieder höhere Radioaktivität als in Tonen und sandigen Schichten, in beiden höhere als in Kalken. Außer diesem Zusammenhang ist noch unverkennbar, daß die Nähe jungvulkanischer Eruptionen auf den Emanationsreichtum von günstigem Einfluß ist.

Die stärkere Radioaktivität der Granitwasser röhrt natürlich von dem relativ höheren Radiumgehalt der Granite im Vergleich zu anderen Gesteinen her. Eine Granitmasse von 100 m Länge, 120 m Höhe und 1 m Dicke würde hinreichen, um die im Wasser der Grabenbäckerquelle (150 M. E.) gelöste Emanation für lange Zeit zu liefern. Ja, aus dem Urgestein könnten weitaus radioaktiver Quellen austreten, als man bisher beobachtet hat. Daß das nicht der Fall ist, liegt offenbar daran, daß der Granit viel Emanation okkludiert zurückbehält und ein Teil der gelösten Emanation auf dem Wege der Quelle zur Oberfläche wieder abgegeben wird.

S t r u t t hat einen Granit durch schwere Lösungen in seine Gemengteile zerlegt und dabei gefunden, daß mit dem Eisenerz und dem Glimmer die stärkst aktiven Bestandteile sich abscheiden.

Eingehenderes Studium verdienen auch die Ursachen, warum chemisch fast identische Quellwasser, die sich am gleichen Orte in nächster Nähe zueinander befinden, so bedeutende Unterschiede in der Radioaktivität zeigen. Bei manchen röhrt das daher, daß mit dem Wasser der einen Quelle bedeutende Mengen von Gas entweichen, die einen großen Teil der Emanation des Wassers mit sich fortführen. In einem anderen Falle haben D i e n e r t und B o u q u e t<sup>42)</sup> an einer Quelle periodische Schwankungen der Aktivität mit dem Grundwasserstande und dem Salzgehalte feststellen können. Mit steigendem Grundwasser fällt darnach der Salzgehalt und steigt der Emanationsgehalt des Wassers.

Dann dürften die häufigen Schwankungen in der Aktivität der Quellen auch von anderen meteorologischen Faktoren herrühren. Sie an passenden

Quellen zu studieren, wäre von grösster Wichtigkeit. Am einfachsten gelänge das vielleicht, wenn es möglich wäre, einen Registrierapparat für die Radioaktivität des Wassers zu konstruieren, wie ihn E b e r t für die Emanation des Bodens ausgeführt hat (s. oben). Das dürfte indessen keine leichte Aufgabe sein.

Da, wo Radiumemanation die Aktivität von Wasser usw. bedingt, empfiehlt es sich, zuweilen die Mengen dieser Emanation in Kubikmillimetern auszudrücken. Nach den bisherigen Forschungen entspricht eine elektrostatische Einheit  $2,1 \times 10^{-10}$  cmm Emanation, eine Macheeinheit somit  $\frac{1}{10^3} \times 2,1 \times 10^{-10}$  cmm Emanation.

[A. 37.]

## Gerichtliche und patentamtliche Entscheidungen, Verträge, Gesetze, Verordnungen, Statistiken usw. auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes im Jahre 1909.

Zusammengestellt von HANS TH. BUCHERER.

(Schluß von S. 735.)

### Ö sterreich.

1. Entscheidung der A. A. III vom 20.7. 1909: „Die im Artikel 9 des Übereinkommens mit dem Deutschen Reiche z u m g e g e n s e i t i g e n g e w e r b l i c h e n R e c h t s s c h u t z vom 17./11. 1908 festgesetzte d r e i m o n a t l i c h e Ü b e r g a n g s f r i s t hat mit dem 31./3. 1909 g e e n d e t.“ Nach Art. 9 des genannten Übereinkommens genießen Erfindungen, die v o r dem Inkrafttreten des Übereinkommens in dem einen Staate und innerhalb dreier Monate n a c h dem Inkrafttreten in dem anderen Vertragsstaate angemeldet werden, das Prioritätsrecht je nach Wahl des Anmelders, entweder gemäß den neuen internationalen Unionsbestimmungen oder gemäß den bisherigen Bestimmungen des Vertrages vom Jahre 1891. Im vorliegenden Falle war von Interesse festzustellen, bis zu welchem Tage sich die eben erwähnte dreimonatliche Frist erstreckt. Das K. P. A. gelangt zu dem Ergebnis, daß sie von Mitternacht des 31./12. 1908 bis 1./1. 1909 bis zum 31./3. 1909 dauert, während der Anmelder auch den 1./4. 1909, an welchem Tage er die Anmeldung in Österreich eingereicht hatte, mit einrechnen zu dürfen glaubte. Nach Ansicht des K. P. A. war die Anmeldung daher lediglich nach den neuen Bestimmungen des Übereinkommens vom 17./11. 1908 zu behandeln, und da die einjährige Frist seit der Anmeldung in Deutschland längst verstrichen war, so konnte die Priorität auf Grund des Unionsvertrages nicht mehr in Anspruch genommen werden (278).

2. Die Entscheidung der B. A. vom 1./4. 1909: „Es ist statthaft, das P r i o r i t ä t s r e c h t g e mäß Art. III des Abkommens auch n u r f ü r e i n e n T e i l d e r A n m e l d u n g in Anspruch zu nehmen.“ beschäftigt sich mit dem Übereinkommen zwischen dem Deutschen Reich und Österreich vom Jahre 1891, und zwar handelt es sich

<sup>41)</sup> W. Petrascheck, Geologisches über die Radioaktivität der Quellen in d. Verhandl. der k. k. geolog. Reichsanstalt in Wien 1908, 364ff.

<sup>42)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 894.