

es durchaus wahrscheinlich, dass Umwandlungen, die nur auf der Verschiebung doppelter Bindungen beruhen und von keiner Atomwanderung begleitet sind, noch viel leichter eintreten müssen.

Alle diese Gründe sprechen, meiner Ansicht nach, dafür, dass nur eine einzige von allen Configurationen des Benzols den That-sachen in befriedigender Weise Rechnung trägt, und dies ist diejenige, welche dem Modell IV entspricht, also der Kekulé'schen Constitutionsformel genau nachgebildet ist.

76. K. A. Hofmann und F. Zerban: Ueber radioactives Thor.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Januar 1902.)

Nach den Versuchen von G. C. Schmidt¹⁾ besitzen Thorpräparate die Eigenschaft der Radioactivität. Ausgedehnte Untersuchungen darüber hat Rutherford angestellt²⁾, und dann hat Debiérne³⁾ aus Pechblende einen äusserst stark radioactiven Stoff abgeschieden, der sich in chemischer Beziehung wie Thor verhielt. Da nun der Pechblende das thorreiche Mineral Bröggerit nahesteht, so war zu vermuthen, dass aus diesem actives Thor in grösserer Menge erhalten werden könne als dies bei Verwendung von Pechblende möglich war. In der That fanden K. A. Hofmann und E. Strauss⁴⁾, dass die nach den geläufigen Verfahren aus dem Bröggerit isolirte Thorerde gegen die photographische Platte starke Wirkung äussert. Auch das Thor aus Cleveit und Samarskit zeigte sich radioactiv.

Wir haben nun diese Untersuchungen fortgesetzt und gefunden, dass die Wirksamkeit der Thorpräparate aus den genannten Mineralien sich wesentlich steigern lässt durch fractionirte Fällung mit concentrirter Kaliumsulfatlösung, mit Kaliumchromat, Wasserstoffsuperoxyd und Natriumthiosulfat, wobei die Activität sich in den am leichtesten fällbaren Theilen anhäuft.

Bei der Behandlung mit Ammoniumcarbonat dagegen ging der wirksame Stoff in die leichter löslichen Fractionen über. Wir hofften, so durch consequente Fractionirung die radioactive Substanz isoliren zu

¹⁾ Ann. d. Phys. u. Chem., N. F. 65, 141 ff.; vgl. auch Dorn, Abh. d. Naturforsch. Gesellschaft zu Halle 1900.

²⁾ Phil. Mag. (5) 49, 1—14 u. 161—192. Phys. Zeitschr. 2, 429. Canada Trans. (2) 5, 9—12.

³⁾ Compt. rend. 130, 906—908. ⁴⁾ Diese Berichte 33, 3126 ff. [1900].

können. Zu unserer grössten Ueberraschung fanden wir aber, dass nach fünfmonatlicher Aufbewahrung unserer Präparate (als Oxyde in verschlossenen Präparatengläsern) deren Wirksamkeit sehr stark abgenommen hatte¹⁾. Zum Beispiel schwärzten die am meisten angereicherten Thoroxyde aus Bröggerit, Cleveit und Samarskit im Juni des vergangenen Jahres die photographische Platte durch Glas hindurch sehr stark, im darauf folgenden November aber brachten dieselben Substanzen, in derselben Weise geprüft, nur noch schwache, zum Theil sogar nicht mehr wahrnehmbare Wirkungen hervor. Gegenwärtig, also im Januar, wirkt keines dieser Präparate innerhalb 10 Stunden mehr durch Glas, die meisten auch nicht mehr durch dünnes Aluminiumblech auf die photographische Schicht. Auch am Elektroskop liess sich die Abnahme der Activität unzweifelhaft constatiren.

So entlud ein im Juni stark actives Bröggeritpräparat im November das Elektroskop in 1 Min. 0 Sec., während das Elektroskop ohne radioactive Substanz seine Ladung in 4 Min. 40 Sec. verlor, im Januar dagegen betrugen die betreffenden Zahlen 3 Min. 45 Sec. und 3 Min. 50 Sec. Ein anderes Bröggeritpräparat entlud im November in 1 Min. 50 Sec. (Elektroskop ohne radioactive Substanz: 4 Min. 40 Sec.), im Januar aber erst in 2 Min. 30 Sec. (Elektroskop ohne Substanz = 2 Min. 55 Sec.); ein Cleveitpräparat im November in 1 Min. 10 Sec. (Elektroskop ohne radioactive Substanz: 4 Min. 40 Sec.), im Januar in 2 Min. 5 Sec. (Elektroskop ohne radioactive Substanz: 2 Min. 15 Sec.); ein Präparat aus Samarskit im November in 1 Min. 30 Sec. (Elektroskop ohne radioactive Substanz: 4 Min. 40 Sec.), im Januar in 1 Min. 50 Sec. (Elektroskop ohne radioactive Substanz: 2 Min. 15 Sec.); ein anderes Präparat aus demselben Mineral im November in 3 Min. 45 Sec., (Elektroskop ohne radioactive Substanz: 4 Min. 50 Sec.), im Januar in 3 Min. 40 Sec. (Elektroskop ohne radioactive Substanz: 3 Min. 40 Sec.).

Nach diesen Resultaten mussten wir annehmen, dass die Thorerde aus Bröggerit, Cleveit und Samarskit keine primäre, sondern nur eine inducirte Activität besitzt. Die Vermuthung, dass das in den erwähnten Mineralien stets vorhandene Uran die ursprüngliche Induction auf die Thorerde ausgeübt habe, hat sich bestätigt. Denn wir fanden, dass Thorpräparate aus einem brasilianischen uranfreien Monazitsand gleich nach ihrer Abscheidung absolut inactiv waren, und zwar sowohl gegen die photographische Platte, durch dünnes Aluminiumblech, durch Glas und durch Kautschuk, als auch am Elektroskop. Dieser Monazitsand enthielt keine Spur Uran, aber die daraus gewonnene Thorerde wurde sehr stark activ, nachdem wir sie längere Zeit mit schwach activem Uran in Berührung gelassen hatten. Um nun dem Einwande zu begegnen, dass das von uns verwendete Uran andere radioactive Substanzen ent-

¹⁾ cf. Giesel, diese Berichte 34, 3776 [1901].

hielt, die sich bei unserer Verarbeitung dem Thor beimengten, wurde die durch fractionirte Krystallisation des Bröggerit-Urans als Ammoniumoxalatdoppelsalz erhaltene mittlere Fraction mit Schwefelwasserstoff, dann mit Schwefelsäure und schliesslich mit Oxalsäure von allen im erwähnten Sinne wirksamen Substanzen gereinigt. Das so gewonnene Uran zeigte sich, zu U_3O_8 verglüht, schwach activ.

5 g von diesem Uranoxyduloxyd wurden nun mit 1 g Thorerde aus Monazitsand fein zusammengerieben, das Gemenge 4 Stunden auf 400° erhitzt und nach dem Erkalten in einem verschlossenen Präparatenröhrchen 14 Tage sich selbst überlassen. Hierauf wurde mit Salpetersäure gelöst, das Thor mit Oxalsäure herausgefällt und nach sorgfältigem Auswaschen verglüht. Ein gleicher Versuch wurde angestellt mit stark activ gewesener, aber durch längeres Liegen inactiv gewordener Thorerde aus Bröggerit. Beide Thorpräparate zeigten sich nun stark activ. und noch nach 4 Wochen entluden sie das Elektroskop in 1 Min. 5 Sec. und 1 Min. 15 Sec. (Elektroskop ohne radioactive Substanz: 4 Min. 0 Sec.).

Das aus den Filtraten der beiden Thoroxalate erhaltene Uran zeigte sich, zu U_3O_8 verglüht, schwächer activ als vorher. Dieses Ergebniss stimmt mit den Resultaten vom Becquerel¹⁾ überein, der zeigte, dass man aus dem activem Uransalz durch wiederholten Zusatz von Baryumchlorid und wiederholtes Füllen mit Schwefelsäure fast inactive Uranpräparate erhält, während die Niederschläge von Baryumsulfat activ sind.

Unsere Vermuthung, dass die Activität der Thorpräparate aus den von uns untersuchten Mineralien: Bröggerit, Cleveit und Samarskit bedingt sei durch die Anwesenheit von Uran, hat sich, ausser durch die vorerwähnten Versuche, auch noch durch Untersuchung anderer Thorminerale bestätigen lassen. Bröggerit und Cleveit enthalten sehr viel Uran²⁾ (ca. 78 pCt. U_3O_8) und stark actives Thor. Im Samarskit kommt bedeutend weniger Uran vor (ca. 4 pCt. U_3O_8), das daraus gewonnene Thor ist dementsprechend auch schwächer wirksam. Thorit mit 50 pCt. Thor und 10 pCt. Uran liefert schwach active, Orangit mit 70 pCt. Thor und 1 pCt. Uran noch schwächer wirksame und brasilianischer Monazitsand (uranfrei) inactive Thorpräparate.

¹⁾ Compt. rend. 130, 1584; 131, 137; 133, 977.

²⁾ cf. K. A. Hofmann u. W. Heidepriem, diese Berichte 34, 914 [1901].