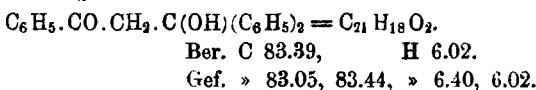


krystallisiren aus hochsiedendem Ligroin höher als 130°, so fällt beim Erkalten nichts mehr aus und intensiver Acetophenongeruch ist bemerkbar. Dieser Versuch zeigt auch, dass die Spaltung intramolekular verläuft. Das Carbinol löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe, Wasser entfärbt diese Lösung sofort. Leitet man in die Benzol- oder Chloroform-Lösung des Carbinols trockne Salzsäure ein und versetzt alsdann mit Zinttetrachlorid, so färbt sich die Flüssigkeit sofort gelbroth, ein Zeichen, dass Doppelsalzbildung eintritt. Ein solches konnte bisher allerdings nicht isolirt werden.

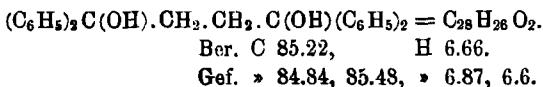
0.1218 g Sbst.: 0.3709 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.1805 g Sbst.: 0.5522 g CO₂, 0.0978 g H₂O.



Bernsteinsäureester.

Versuchsanordnung und Mengenverhältnisse sind dieselben wie beim Oxalester. Schon beim Versetzen mit Wasser fällt der grösste Theil des Reactionsproductes als weisse Masse aus, den Rest gewinnt man durch Verdunsten der ätherischen Lösung. Ausbeute quantitativ. Nadeln aus Eisessig oder Alkohol vom Schmp. 202°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist röthlich gefärbt.

0.1183 g Sbst.: 0.3680 g CO₂, 0.0731 g H₂O. — 0.1708 g Sbst.: 0.5353 g CO₂, 0.1015 g H₂O.



Zürich. Chemisches Institut der Universität.

396. Herbert N. McCoy: Ueber das Entstehen des Radiums.

(Eingegangen am 6. Juni 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Es scheint eine Tendenz der Chemiker zu bestehen, radioactive Substanzen in zwei Klassen zu trennen. Zur ersten Klasse gehören die dauernd activen Substanzen wie Uranium, Thorium und Radium; zur zweiten Substanzen wie Uranium X, Thorium X, die Radiumemanation und Polonium, deren Aktivität nur temporär ist. Die Aktivität der letzteren Klasse verschwindet in einigen Fällen in wenigen Minuten, in andern Fällen im Laufe von wenigen Monaten. In diesen

Fällen ist es angebracht, vorauszusetzen, dass Verlust von Aktivität die chemische Zersetzung oder Transformation des activen Materials repräsentirt. Einige der temporär radioactiven Substanzen passiren zwei oder mehr auf einander folgende Zustände während der Aktivitätsperiode. So lässt die Radiumemanation die Emanation X entstehen (früher »erregte Radioaktivität« genannt), und Thorium X lässt Thoriumemanation entstehen. Die verschiedenen Zustände werden experimentell unterschieden durch den Betrag der Abnahme der Aktivität und durch das Durchdringungsvermögen und die Ablenkbarkeit der ausgesandten Strahlen. In jedem Falle ist das schliessliche Resultat ein inactives Product.

Nur drei Elemente werden gewöhnlich als »permanent« radioactive betrachtet: Uranium, Thorium und Radium. In diesen Fällen scheint die Aktivität einer gegebenen Masse constant zu sein. Indessen sind die Messmethoden der Radioaktivität nicht sehr exact, und die Beobachtungsdauer hat höchstens sehr wenige Jahre betragen. So kommt es, dass der directe experimentelle Beweis von der Permanenz der Radioaktivität nicht bündig ist. Auf der andern Seite existirt ein indirechter Beweis, dass die Aktivität dieser Elemente nicht streng permanent ist, sondern nur auf Grund der ausserordentlich geringen Geschwindigkeit des Abfalls der Aktivität permanent zu sein scheint. Dieser Beweis ist von dreifacher Art. Erstens ist fast einwandsfrei festgestellt, dass von den von radioactiven Substanzen ausgesandten drei Strahlenarten wenigstens die α - und β -Strahlen materieller Natur¹⁾ sind. Wenn das der Fall ist, so ist Radioaktivität eine Begleiterscheinung, wenn nicht das Resultat der Zerstreuung (Umbildung oder Zersetzung) der Materie, die die radioactive Substanz zusammensetzt. Infolgedessen kann nicht erwartet werden, dass eine radioactive Substanz eine streng constante Aktivität besitzt. Zweitens erzeugen Uranium, Thorium und Radium temporär active Körper, wie schon erwähnt. Die Bildung und der Abfall von Uranium X²⁾ ist kritisch von Rutherford und Soddy³⁾ studirt worden, die zeigten, dass die Aktivität von UrX ziemlich schnell abnimmt (auf die Hälfte des Anfangswertes in 22 Tagen). Sie machten ausserdem die hervorragend wichtige Entdeckung, dass U X nicht eine zufällige Unreinheit in Uraniumverbindungen ist, wohl aber dauernd von Uranium hervorgebracht wird. Eine Uraniumverbindung, die von U X befreit worden ist, wird nach einigen Wochen eine neue Menge dieses Productes

¹⁾ Rutherford and Soddy, Phil. Mag. [6] 5, 576 [1903].

²⁾ Crookes, Proc. Roy. Soc. 66, 409 [1900]; Becquerel, Compt. rend. 131, 137 [1900].

³⁾ Phil. Mag. [6] 5, 441 [1903].

liefern, dessen Grösse dem zuerst entzogenen praktisch gleich ist. Dieser Process kann anscheinend unbegrenzt oft wiederholt werden. Die Geschwindigkeit des Verlustes an Activität des UX ist proportional der übrig bleibenden Activität. Die Reaction ist deshalb gemäss dem Massenwirkungsgesetz eine solche »erster Ordnung«. Sie ist eine sogenannte »monomolekulare Reaction.« Die beobachtete Geschwindigkeit der Reproduction von UX im Uranium ist die gleiche, die man erwarten würde, wenn das UX sich mit konstanter Geschwindigkeit bilden würde (proportional zur praktisch constanten Masse des Uranium) und sich mit einer Geschwindigkeit zersetzen würde, die immer ihrer eigenen Masse proportional ist.

In vollständig gleicher Weise producirt Thorium dauernd die temporär active Substanz Tb X¹); Radium gibt zuerst die Radiumemanation. Diese Emanation, welche sich constant und spontan bildet²), scheint eine gasförmige Natur zu besitzen. Sie ist fast sicher materieller Natur. Der Beweis zu Gunsten dieser Annahmen ist praktisch einwandsfrei durch die fundamental wichtige Entdeckung von Ramsay und Soddy³) geliefert worden, dass das schliessliche Transformationsproduct der Radiumemanation Helium ist.

In allen bisher quantitativ studirten Fällen ist gefunden worden, dass die Transformationen der temporär radioactiven Substanz Reactionen »erster Ordnung« sind. Obwohl die Activität dieser secundären Substanzen im Vergleich mit der Activität der Elemente, durch welche sie verursacht werden, beträchtlich ist, so sind doch die actuellen Massen in allen Fällen enorm klein. Nichtsdestoweniger muss diese dauernde Production discreter Theilchen eine bemerkbare, resp. vollständige Transformation der ursprünglichen Substanzen nach sich ziehen⁴).

Schliesslich ist es sehr wahrscheinlich, dass Radioaktivität nicht das Resultat äusserer Erregung ist. Radioaktivität vermindert sich unter den schwersten Bleiplatten nicht, und Elster und Geitel⁵) haben im Falle des Uraniums gefunden, dass auf dem Boden eines 850 m tiefen Schachtes kein Verlust von Activität beobachtet werden konnte. Es ist kaum wahrscheinlich, dass irgend eine äussere Erregung unvermindert an Intensität die Erdkruste bis zu einer so grossen Tiefe durchdringen könnte. Wenn daher die Annahme, dass

¹⁾ Rutherford and Soddy, Phil. Mag. [6] 4, 381 [1902].

²⁾ Rutherford and Barnes, Phil. Mag. [6] 7, 202 [1904].

³⁾ Nature 68, 354 [1903]; Zeitschr. für physikal. Chem. 47, 490 [1904].

⁴⁾ In dieser Beziehung ist die Mittheilung von Heydweiller, Phys. Zeitschr. 4, 81 [1902] über den Gewichtsverlust einer hermetisch verschlossenen Röhre einer Radiumverbindung von grossem Interesse.

⁵⁾ Wied. Ann. 66, 735 [1898].

die Quelle der Energie radioaktiver Substanzen im Innern¹⁾ liegt, correct ist, so müssen wir daraus schliessen, gemäss unserem gewöhnlichen Begriff der Erhaltung der Energie, dass keine radioactive Substanz dauernd Energie in unvermindertem Betrage liefern kann.

Diese Betrachtungen führen alle zu dem Schluss, dass die Aktivität selbst der sogenannten permanenten activen Substanzen im Laufe der Zeit abnehmen muss und dies höchst wahrscheinlich gemäss demselben Gesetz, welches das Verhalten der weniger permanenten Substanzen ausdrückt. Eine Anzahl Schätzungen über den Betrag des Verlustes des Radiums, Thoriums und Uraniums sind gemacht worden. Rutherford²⁾ schliesst, dass im Falle des Radiums der Verlust in einem Jahr etwa 0.001 der gesamten Masse beträgt und dass der Betrag des Verlustes eine Million mal so gross wie der des Thoriums ist.

Wenn diese Schätzungen als solche richtig nach ihrer Grössenordnung angesehen werden, so ist klar, dass eine verbältnissmässig kurze, geologische Periode für praktisch vollständige Zersetzung und deshalb vollständiges Verschwinden des Radiums von der Erde genügen würde, wenn dieses in mässig grosser Menge vorhanden wäre. Auf der anderen Seite kann die jetzige Gegenwart des Radiums auf der Erde durch die Annahme erklärt werden, dass es dauernd von einer sich viel laugsamer zersetzenenden Substanz producirt wird. Radium würde dann dieselbe Art von Beziehung zu dieser Muttersubstanz haben, wie ThX zu Thorium oder UX zu Uranium.

Die theoretische Behandlung eines derartigen Problems chemischer Dynamik mag vollständig allgemein ausgeführt werden. Angenommen sei eine Reihe nicht umkehrbarer Aenderungen, die nach dem folgenden Schema verlaufen:



Jede Aenderung verlaufe in einem der Masse der sich verändernden Substanz proportionalen Betrage; das bedeutet, dass jede Aenderung eine solche erster Ordnung ist. Es seien die Geschwindigkeitsconstanten der auf einander folgenden Aenderungen: k_a , k_b , k_c etc. Wenn dann A die Masse der Substanz A repräsentirt, so ist $k_a A$ die Menge von B , die in der Zeiteinheit producirt wird; $k_b B$ die Menge von C u. s. w. Es sei nun die Masse von A als constant angenommen. Es wird dann B mit der gleichförmigen Geschwindigkeit $k_a A$ producirt. Die Masse B wird deshalb wachsen, bis der Betrag von B , der sich in der Einheit der Zeit zersetzt, gleich dem sich bildenden ist. Das ist der Fall, wenn $k_b B = k_a A$ ist. Der Maximalwerth für B ist deshalb erreicht, wenn $B = \frac{k_a}{k_b} A$ ist [1].

¹⁾ Rutherford, Phil. Mag. [6] 5, 576 [1903].

²⁾ Phil. Mag. [6] 5, 590 [1903].

Von diesem Punkt ab wird die Masse B constant bleiben, da k_a und k_b Constanten sind und A als constant angenommen war. Nachdem die Masse B dieses constante Maximum erreicht hat, wird C dieselbe Art der Beziehung zu B haben, wie B zu A. Wenn Gleichgewicht eingetreten ist, folgt daraus $C = \frac{k_b}{k_a} \cdot B$. Aehnlich $D = \frac{k_c}{k_d} \cdot C$ u. s. w. Durch Combination dieser Gleichungen erhält man: $C = \frac{k_a}{k_c} A$ und schliesslich $N = \frac{k_a}{k_b} A$ [2]. Diese Gleichungen sagen aus, dass in einer Reihe von nicht umkehrbaren Processen erster Ordnung, im Falle des Gleichgewichtes, die Masse jedes Productes constant ist, unter der Annahme, dass die Masse der ursprünglichen Substanz constant war.

Diese Gleichungen gelten nur für Gleichgewichtszustände; allgemeine Gleichungen sind leicht zu erhalten. Die Bildungsgeschwindigkeit von B ist $k_a A$. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von B ist $k_b B$. Die Geschwindigkeit des Zuwachses von B ist deshalb $k_a A - k_b B$. Also $\frac{dB}{dt} = k_a A - k_b B$ [3], wo t die Zeit darstellt. Das Integral von Gleichung [3] ist für $B = 0$, wenn $t = 0$,

$$B = \frac{k_a}{k_b} A (1 - e^{-k_b t}) \quad [4].$$

Wenn $t = \infty$, ist $e^{-k_b t} = 0$ und $B = \frac{k_a}{k_b} A$ wie vorher, im Falle des Gleichgewichts.

Anstatt einer Aenderung der Masse können wir in derselben Weise eine Aenderung der Radioaktivität betrachten. Die Letztere ist es in der That, was gemessen wird. Rutherford und Soddy¹⁾ haben gezeigt, dass der Betrag des Zuwachses der Activität, hervorgerufen durch die Bildung von ThX, in einem Thoriumpräparat, das von dem früheren Product befreit worden war, durch die Gleichung ausgedrückt wird:

$$J_t = J_0 (1 - e^{-\lambda t}),$$

wo J_t die Activität zur Zeit t bedeutet und J_0 die Activität, wenn der Maximalwerth von ThX erreicht worden ist. λ ist eine für diese Reaction charakteristische Constante. Diese Gleichung unterscheidet sich von Gleichung [4] darin, dass sie den Maximalwerth der Variable durch den experimentell bestimmten Werth, J_0 , ausgedrückt hat. Gleichung [4] ist darin allgemeiner, dass sie die Grösse dieses Maximalwertes in Werthen zweier Geschwindigkeitsconstanten und dem der Masse (Activität) der Muttersubstanz angibt. Die Gleichung von

¹⁾ Phil. Mag. [6] 4, 381 [1902].

Rutherford und Soddy stellt auch die Veränderung dar, die mit der Bildung von UX¹⁾ aus Uranium und derjenigen der Radiumemanation aus Radium vor sich gehen^{2).}

Gleichung [4] gestattet die Berechnung der Zeit, die das Product zur Erreichung eines gegebenen Bruchtheils seines maximalen Werthes braucht. Für 99 pCt. Maximum wird

$$e^{-k t} = 0.01$$

und $t = \frac{2 \times 2.3}{k} = \frac{4.6}{k}; [5],$

für 99.9 pCt. Maximum wird

$$e^{-k t} = 0.001$$

und $t = \frac{3 \times 2.3}{k} = \frac{6.9}{k}.$

Die Zeit, die irgend ein Product für Erreichung eines praktischen Maximums erfordert, ist demnach umgekehrt proportional zu der Schnelligkeit seiner Zersetzung. Es sollte gefunden werden, dass ein Grenzwerth praktisch erreicht wird in allen Fällen, in denen die Geschwindigkeit der Zersetzung des Productes sehr gross im Vergleich mit der der Muttersubstanz ist, da in allen solchen Fällen die vorgeschriebene Bedingung, dass die Masse der ursprünglichen Substanz constant sein soll, praktisch erfüllt ist. Wenn weiterhin bei irgendwelchen Serien von Producten die Zersetzungsgeschwindigkeit eines gewissen Productes N sehr langsam im Vergleich mit der der vorausgehenden Producte ist, so können wir die Zeit zur Erreichung des Maximums des Productes N berechnen, gleich als ob dieses ein unmittelbares Resultat wäre, da die Gleichgewichtszustände der intermedären Producte schon in verhältnissmässig zu vernachlässigenden Zeiten erreicht werden.

Der Verlust und Ursprung des Radiums.

Diese Ueberlegungen können jetzt auf den Fall des Radiums angewandt werden. Es ist gezeigt worden, dass es wahrscheinlich ist, dass Radium sich in einem Betrag von $\frac{1}{10}$ pCt. pro Jahr zersetzt. Ist das richtig, so ist $k = 0.001$, wenn die Zeiteinheit ein Jahr ist.

Durch Substitution dieses Werthes in die Gleichung $t = \frac{4.6}{k}$ finden wir $t = 4600$ Jahre. Nach dieser Idee wird der Betrag an Radium sein Maximum erreicht haben in allen Erzen, die mehr als 5000 Jahre alt sind. Aus Gleichung [1]: $Ra = \frac{k_1}{k} \cdot A$, wo k_1 die Geschwindigkeitskonstante des Abfallen der Aktivität der Substanz A ist, deren Zersetzung entweder direct (A → Ra) das Radium entstehen lässt oder

¹⁾ Phil. Mag. [6] 5, 444 [1903]. ²⁾ Phil. Mag. [6] 7, 202 [1904].

auf dem Wege ($A \rightarrow B \rightarrow C \dots \rightarrow Ra$). Wie vorher erwähnt, wird diese Beziehung nur wirklich vorhanden sein, wenn k_1 im Vergleich mit k sehr gross ist. In diesem Falle kann A praktisch als constant angesehen werden.

Es ist nun wahrscheinlich, dass die meisten Erze und Mineralien viel älter als 5000 Jahre sind. Gemäss der hier entwickelten Theorie sollte deshalb gefunden werden, dass ein bestimmtes Verhältniss zwischen dem Betrag des Radiums in einem Erze und demjenigen der Substanz, deren Zersetzung Ursache der Entstehung des Radiums ist, existirt. Der Umstand, dass Radium in manchen Erzen vorkommt, die auch Uranium enthalten, scheint eine genetische Beziehung zwischen beiden Elementen anzudeuten. Ausserdem ist Uranium ebenfalls eine radioactive Substanz, die sich sehr wahrscheinlich zersetzt, wenn auch im Vergleich mit Radium äusserst langsam. Wenn Radium wirklich ein Zersetzungspunkt von Uranium ist, so sollte gefunden werden, dass alle Uranmineralien Radium in directem Verhältniss zu ihrem Uranumgehalt enthalten.

Ausserdem sollten alle intermediären Producte, wie Uranium X, oder folgende Producte, wie die Radiumemanation, Emanation X etc., ebenfalls in Beträgen zugegen sein, die direct proportional dem Prozentgehalt an Uranium sind. Infolgedessen sollte gefunden werden, dass die totale Radioaktivität jedes natürlichen Uranerzes direct proportional zu seinem Urangehalte ist.

Die Thatsache, dass einige Uranumerze bedeutend radioaktiver waren, als ihrem Uranumgehalt entsprach, führte, wie bekannt ist, zur Entdeckung des Radiums¹⁾. Es war indessen eine offene Frage, ob alle Erze einen Ueberschuss an Aktivität zeigen würden.

Zum Versuch, diese Hypothese zu prüfen, wurden eine Anzahl Uranerze verschiedener Localitäten untersucht. Ihre Radioaktivitäten wurden vermittelst der elektrischen Methode gemessen, und ihr Prozentgehalt an Radium wurde bestimmt. Die Resultate waren in vollständiger Uebereinstimmung mit der Hypothese. Es wurde gefunden, dass die Aktivität aller Uranerze, die frei von schätzbarer Beträgen von Thorium waren, direct proportional ihrem Urangehalt war. Die Radioaktivität einer gegebenen Masse irgend eines Uranerzes dividirt durch den Prozentgehalt an Uran, das im Erz enthalten ist, ist eine Constante. Diese Constante mag der Aktivitätscoefficient genannt werden.

Es ist ausserdem gefunden worden, dass die Radioaktivität der chemisch präparirten Uranverbindungen direct proportional ihrem Gehalt an Uranium ist.

¹⁾ P. und S. Curie und G. Bémont, Compt. rend. 127, 1215 [1898].

Für solche reinen Uranverbindungen existirt deshalb gleichfalls ein konstanter Aktivitätscoëffizient. Indessen ist die Grösse des Aktivitätscoëffizienten aller Erze über fünf Mal so gross als der der reinen Salze. Dieser Ueberschuss an Aktivität der Erze ist der Gegenwart von Radium im Verein mit intermediären und Zersetzungsprouducten zuzuschreiben. Das Resultat ist genau dasjenige, das man erwarten sollte, wenn die vorhergehende Theorie des Ursprungs des Radiums correct ist.

Die Bestimmung der Radioaktivität.

Zur Bestimmung der Radioaktivität wurde ein Aluminiumblatt-elektroskop vom Typus verwandt, der von Hammer¹⁾ beschrieben worden ist. Es wurde vermittelst einer Batterie geladen. Der mit der Erde verbundene Metallkasten des Elektroskops wurde mit dem positiven Pol der Batterie verbunden. Die mit dem Aluminiumblatt verbundene Platte wurde durch Verbindung mit dem negativen Pol geladen. Die Stellung des Blattes wurde vermittelst eines Mikromettermikroskopes beobachtet, dessen Scala 80 Theilungen hatte. Das Mikroskop war so justirt, dass ein Ende der Scala eine Ladung von etwa 115 V anzeigen, das andere Ende 205 V. Für die Messungen war das Elektroskop auf etwa 240 V geladen. Dasselbe warf das Bild des Blättchens ausserhalb der Scala. Die Zeit des Wanderns des Bildes über die 80 Theilungen des Scala während der Entladung wurde mit einer Reenuhr gemessen, die Fünftel-Secunden bestimmen liess. Die Zeit der Entladung durch die 80 Scalentheile hindurch betrug, wenn keine radioactive Substanz zugegen war, ungefähr eine Stunde. Mit 0.5 g des reinsten Erzes betrug die Entladung etwa 15 Secunden.

Um die Radioaktivität einer Probe zu bestimmen, vertheilte man 0.5 g der fein gepulverten Substanz so eben als möglich über den Boden einer flachen runden Metallschale, die 7 cm Durchmesser hatte. Die Schale wurde mit Inhalt unter die quadratische Kupferplatte (5 qcm) gestellt, welche mit dem Aluminiumblatt verbunden war. Die Schale ruhte auf einer leitenden Unterlage, die elektrisch mit dem zur Erde abgeleiteten Elektroskopkasten in Verbindung war. Der Betrag der Entladung hing von der Entfernung der Kupferplatte von der Schale ab²⁾. Tabelle I giebt die Resultate der Entladungszeiten bei verschiedenen Entfernungen. Die active Substanz war in diesem Fall 0.5 g Gummit.

¹⁾ Transact. Amer. Electrochem. Soc. 3, 316 [1902].

²⁾ Rutherford, Phil. Mag. [5] 47, 120 [1899].

Tabelle I.

Entfernung in cem	Zeit in $\frac{1}{5}$ Sec.	Mittel
8.0	97, 95, 98	97
5.9	83, 80, 83, 83	82
3.9	79, 80, 77, 78, 78	78
3.3	77, 78, 77	77
2.0	88, 87, 89	88
1.3	111, 108, 110	110.

Die grösste Geschwindigkeit der Entladung wurde bei einer Entfernung von 3—4 cm gefunden. Bei allen folgenden Messungen betrug die Entfernung 3.5 cm. Es kann aus Tabelle I gesehen werden, dass die verschiedenen Bestimmungen, welche unter denselben Bedingungen ausgeführt wurden, nicht mehr als 2 pCt. vom Mittel differieren.

Dies repräsentiert etwa den Genauigkeitsgrad des benutzten Instruments. Die Entladungszeiten schwach radioaktiver Substanzen müssen wegen der spontanen Entladung des leeren Elektroskops corrigirt werden. Ist t die beobachtete Entladungszeit für irgend eine Substanz und a diejenige, wenn keine active Substanz zugegen ist, so ist Θ die thatsächliche Entladungszeit, die der activen Substanz zukommt, durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{a} + \frac{1}{\Theta}; \text{ hieraus } \Theta = \frac{a \times t}{a - t}.$$

Der Werth von a blieb von Tag zu Tag fast constant. Sein Mittelwerth betrug 56 Minuten oder 16800 fünfel Secunden. Die Aktivität einer Probe ist umgekehrt proportional zur Entladungszeit Θ . Wenn der Gehalt an Uranium P ist, so ist der Aktivitätcoefficient K durch die Gleichung gegeben:

$$K = \frac{1}{P \times \Theta} [6].$$

Die Aktivität von reinen Uraniumverbindungen.

Zur Bestimmung der Beziehung zwischen Aktivität und Gehalt an Uranium wurden zwei Reihen Experimente ausgeführt. In der ersten wurden innige Mischungen einer Probe reinen Uraniumacetats mit fein gepulvertem SiO_2 im Verhältniss 1 zu 1, 1 zu 3 und 1 zu 7 hergestellt. Die Aktivität von Portionen eines halben Gramms jeder Mischung und ebenso des reinen Salzes wurden bestimmt. Es wurde gefunden, dass die Entladungszeit zu einem gewissen Grade von der Vertheilungsart des Materials auf der Schale abhing. Die grösste Aktivität begleitete die gleichförmigste Vertheilung. Successive Vertheilungen derselben Probe, jede so gleichförmig wie möglich, geben Werthe, die öfters in 3—4 pCt. differieren. Aus diesem Grunde wurden gewöhnlich bei jeder Probe zwei oder mehr Vertheilungen gemacht

und die Bestimmung der Aktivität wiederholt. In den folgenden Angaben sind die Resultate der Bestimmungen für dieselbe Vertheilung durch Kommas (.) getrennt, während die verschiedener Vertheilungen durch Semicolons (;). Die Zahlen repräsentiren die Zeit (t) in fünfstel Secunden für die Entladung des Elektroskops durch 80 Theilungen der Scala. Die corrigirte Zeit Θ wurde vermittelst Gleichung [6] berechnet.

Reines Uraniumacetat: 478, 479, 480; 478, 476, 478. Mittel 478.
 $\Theta = 492$.

Ein Theil Uraniumacetat zu einem Theil SiO_2 : 968, 994, 999; 956, 964. Mittel 974. $\Theta = 1034$.

Ein Theil Uraniumacetat zu drei Theilen SiO_2 : 1850; 1904. Mittel 1877. $\Theta = 2110$.

Ein Theil Uraniumacetat zu sieben Theilen SiO_2 : 3450. $\Theta = 4840$.

Tabelle II gibt eine Zusammenfassung der Resultate. Der Werth von K ist in jedem Fall mit dem Factor 10^5 multiplicirt worden.

Tabelle II.

Theile des SiO_2 zu einem Theil Uraniumacetat	Θ	P	K
0	492	56	3.62
1	1034	28	3.45
3	2110	14	3.38
7	4340	7	3.29
Mittel 3.44.			

Der Aktivitätscoefficient K ist nahezu constant. Die Aktivität ist praktisch proportional zu dem Gehalt an Uranium.

In der zweiten Serie wurde die Aktivität von Portionen eines halben Gramms verschiedener reiner Uraniumverbindungen bestimmt. Die Beschreibung der Proben und die erhaltenen Resultate sind im Folgenden angegeben.

1. »Uranooxyd Schwarz«, Kny: 252, 251; 255, 260. Mittel 255.
 $\Theta = 259$.
2. »Uranooxyd Schwarz«, C. A. F. Kahlbaum: 267, 272; 263, 262. Mittel 266. $\Theta = 270$.
3. »Uransäure«, Kny: 290, 292; 308, 306. Mittel 299. $\Theta = 303$.
4. »Urannitrat«, Kahlbaum, Kny: 637, 635; 617, 614. Mittel 626.
 $\Theta = 650$.
5. »Uranacetat«, Kny: $\Theta = 492$.
6. »Uranacetate«, Kahlbaum: 524, 525; 540, 524. Mittel 528. $\Theta = 545$.

Alle diese Salze waren schon mehrere Jahre im Laboratorium gewesen. Sie waren deshalb alt genug, um das Maximum an UX t zu enthalten¹⁾.

¹⁾ Rutherford und Soddy, Phil. Mag. [6] 5, 441 [1903].

Tabelle III gibt eine Zusammenfassung der Resultate.

Tabelle III.

Nummer	Formel	θ	P	K
1	U_3O_8	259	85	4.55
2	U_3O_8	270	85	4.37
3	$UO_2(OH)_2$	303	72	4.59
4	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	650	47	3.27
5	$UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2 H_2O$	492	56	3.62
6	$UO_2(C_2H_3O_2)_3 \cdot 2 H_2O$	545	56	3.28
				Mittel 3.86.

Der Werth von K ist nicht streng constant. Zwei Gründe kann es dafür geben. Erstens ist der Gehalt an Uranium, der in der Berechnung des Werthes K verwandt wurde, der Betrag, den die Formel nach dem Namen der Etiquette angiebt. Dies ist wahrscheinlich nicht der genaue, wenn auch angenäherte Werth. Zweitens sind, wie die folgenden Seiten zeigen werden, alle Uranumerze über fünf Mal so aktiv im Verhältniss zu ihrem Uranumgehalt als die chemisch reinen Präparate.

Es folgt hieraus, dass der Reinigungsprocess die stark activen Verunreinigungen mehr oder weniger entfernt. Da aber der Reinheitsgrad sogenannter reiner Substanzen in verschiedenen Fällen differirt, so ist es nicht merkwürdig, dass aus diesem Grunde auch die Radioaktivität einige Aenderungen zeigt. Dieser Punkt verlangt indess weiteres sorgfältiges Studium. Diese Resultate illustrieren auch die Thatsache, dass der Absorptionsgrad von radioactiven Strahlen durch gleiche Massen verschiedener Materien unabhängig von der Natur der Materie ist¹⁾.

Methode der Analyse von Uranumerzen.

Die Uranumbestimmung ist vielleicht am schnellsten durch Reduction mit Zink in verdünnter Schwefelsäure und nachfolgender Titration mit Kaliumpermanganat ausgeführt²⁾. Die Methode ist schnell und ziemlich genau. Zur Bestimmung von Uran in Pechblende oder Gummit, die neben Uran Eisen, Blei, Calcium und vielleicht Thorium enthalten, wird das Erz in warmer, verdünnter Salpetersäure gelöst und mit einem grossen Ueberschuss von gesättigter Natriumcarbonatlösung behandelt³⁾. Nach zwei Minuten langem Kochen wird

¹⁾ Strutt, Nature 61, 539 [1900]; siehe auch Lenard, Wied. Ann. 56, 255 [1895].

²⁾ Kern, Journ. Amer. chem. Soc. 23, 685 [1901]; Pulman, Amer. Journ. Sci. 16, 229 [1903].

³⁾ Patera, Zeitschr. für anal. Chem. 5, 228 [1866].

von dem Niederschlag, der alles Eisen zusammen mit Calcium, Thorium und dem grössten Theil des Bleis enthält, abfiltrirt. Das Filtrat, das alles Uran entbält, wird mit Schwefelsäure neutralisiert und zur Vertreibung des Kohlendioxyds gekocht. Das Uran wird dann mit Natriumhydroxyd als Natriumuranat niedergeschlagen und der Niederschlag dann abfiltrirt. Man löst ihn dann in verdünnter Schwefelsäure, reducirt mit Zink und titriert mit Permanganat.

Diese hier angedeutete Methode zur Trennung des Natriumuranats von Pechblende oder Gummit ist nicht anwendbar im Fall des Carnotits, einem zuerst von Friedel und Cumenge¹⁾ beschriebenem Erze. Dieses Mineral ist vielleicht das in grösstem Betrag vorkommende amerikanische Uranium-Erz²⁾. Carnotit ist hauptsächlich ein Kaliumuranvanadat von unbekannter Zusammensetzung. Verschiedene Methoden sind zur Trennung des Urans von Vanadin vorgeschlagen worden, aber keine scheint völlig befriedigend zu sein³⁾. Die Methoden von Friedel und Cumenge⁴⁾ und von Ohly⁵⁾ sind probirt worden. In keinem Fall aber war die Trennung vollkommen. Eine Modification der Methode von Langmuir⁶⁾ gab zufriedenstellende Resultate. Langmuir's Methode besteht darin, dass man Vanadin als Mercurovanadat aus einer durch Hinzufügen von Mercurioxyd neutralisierten Salpetersäurelösung niederschlägt. Ein Ueberschuss des Oxyds schlägt jedoch leicht etwas Uran mit nieder. Das Verfahren wurde deshalb für Vermeidung dieser Schwierigkeit abgeändert. Es wurde gefunden, dass sich kein Uranium aus einer schwach sauren Lösung von Uraniumnitrat niederschlägt, wenn man einen grossen Betrag von Natriumacetat hinzufügt und dann kocht, dass jedoch durch Hinzufügen von Natriumacetat und Mercuronitrat zu einer schwach sauren Lösung von Vanadinsalz das Vanadin vollständig gefällt wird.

Die schliesslich benutzte Methode der Analyse des Carnotits ist folgende. Ein Gramm des Minerals wird in einer kleinen Menge warmer, verdünnter Salpetersäure gelöst, und nach Verdünnung mit Wasser wird vom unlöslichen Rückstand abfiltrirt. Das Filtrat wird fast, aber nicht vollständig, mit Natriumhydroxyd neutralisiert und zum Sieden erhitzt. Eine Lösung von etwa 1.5 g Mercuronitrat wird dann hinzugefügt, danach eine Lösung von .3 g Natriumacetat. Nach kurzem Kochen setzt sich der Niederschlag von Mercurovanadat ab und wird sofort abfiltrirt. Der Ueberschuss von Quecksilber im Fil-

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 21, 328 [1899].

²⁾ siehe Hillebrand, Amer. Journ. Sci. 10, 135 [1900].

³⁾ Hillebrand, loc. cit. ⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 24, 19 [1902].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 23, 688 [1901].

trat wird mit Schwefelwasserstoff entfernt und in der erhaltenen Lösung, die immer frei von Vanadin gefunden wird, das Uranium auf dem gewöhnlichem Wege bestimmt.

Zusammensetzung und Aktivität der Erze.

Im Ganzen wurden zwölf verschiedene Proben von Uranumerzen studirt.

1. Ein Stück Pechblende unbekannten Ursprungs, gefunden in der Laboratoriumsammlung.

Spec. Gew. 5.4 Die Analyse gab die folgenden Mengenverhältnisse: Uranium 61.1; = Ur_3O_8 72.0; CaO 8.0; PbO 3.8; F_2O_3 2.5; Al_2O_3 etc. 4.0; unlöslich 6.5; Summe 96.9.

Eine beträchtliche Menge Kohlendioxyd wurde auch gefunden.

2.	Pechblende, Böhmen;	41.5 pCt. Uran,
3.	, Nord Carolina;	70.8 » »
4.	, Colorado;	59.1 » «
5.	, »	16.7 » »
6.	Gummit, Nord Carolina;	54.7 » »
7.	, »	51.0 » »
8.	Carnotit, Colorado;	13.92 » »
9.	, »	34.8 » »
10.	, »	5.71 » »
11.	, »	16.93 » »

Die vier letzten Proben entstammten drei verschiedenen Quellen, 8. und 9. der gleichen.

12. Carnotit, Utah; 1.6 pCt. Uran.

Die Radioaktivität der Erze wurde in derselben Weise und unter den gleichen Bedingungen bestimmt wie im Falle der reinen Verbindungen.

Die Zahlen geben, wie vorher, die Zeit in fünfel Secunden an, die für die Entladung des Elektroskops durch 80 Scalentheile nötig ist ($\frac{1}{2}$ g Substanz)¹⁾:

¹⁾ Es wurde gefunden, dass die Aktivität des Carnotits, welcher aus Quarzsandstein besteht, der mit Uran versetzt ist, in der Form von grobem Pulver grösser ist, als wenn er fein gepulvert ist. Diese Wirkung hat ihre Ursache in der Thatssache, dass in solchen Erzen die active Substanz einen Ueberzug auf der Oberfläche der Sandkörner bildet. Werden diese Körner nicht zerstossen, so existirt eine anomal kleine Absorption der Strahlen im Innern des Materials, auf dem der Carnotit lagert.

1. 75, 72, 74; 71, 71, 71; 72, 74, 73; Mittel 72. $\Theta = 73.$
2. 113, 113, 112; 108, 106, 108; Mittel 110. $\Theta = 111.$
3. 56, 56, 57; 57, 57, 59; Mittel 57. $\Theta = 57.$
4. 81, 81, 81; 80, 81, 80; Mittel 81. $\Theta = 82.$
5. 247, 246, 251, 250; 237, 237, 238; Mittel 243. $\Theta = 247.$
6. 92, 92, 90; 89, 90, 89; Mittel 90. $\Theta = 91.$
7. 84, 82, 88; 82, 82, 81; Mittel 82. $\Theta = 88.$
8. 337, 343, 341; 330, 332, 332; 341, 340, 334; Mittel 337. $\Theta = 344.$
9. 150, 151, 152; 142, 145, 156, 153, 156; 148, 151, 151; Mittel 151.
 $\Theta = 152.$
10. 778, 765; 775, 772; Mittel 773. $\Theta = 810.$
11. 244, 238, 244; 287, 236, 240; Mittel 240. $\Theta = 244.$
12. 2320, 2315; 2322, 2311; Mittel 2317. $\Theta = 2693.$

Diese Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

		Θ	P	K
1.	Pechblende	73	61.1	22.4
2.	»	111	41.5	21.7
3.	»	57	70.8	24.7
4.	»	82	59.1	20.7
5.	»	247	16.7	24.3
6.	Gummit	91	54.7	20.1
7.	»	88	51.0	23.7
8.	Carnotit	344	18.92	20.9
9.	»	152	34.8	18.9
10.	»	810	5.71	21.6
11.	»	244	16.93	24.3
12.	»	2693	1.60	23.3
Mittel				22.1

Berücksichtigt man die grossen experimentellen Fehler, die die Bestimmung von Θ involvirt, so sind die für die Aktivität gefundenen Werthe K so constant, als irgendwie erwartet werden konnte. Der Aktivitätscoefficient von reinen Uransalzen ist 3.86. Der Durchschnittswert für die Erze beträgt 22.1. Die Erze sind in Folge dessen 5.7 Mal radioaktiver im Verhältniss zu ihrem Urangehalt als die reinen Salze. Obwohl dieser Schluss nur auf dem Studium einer begrenzten Zahl von Substanzen beruht, so repräsentirt er doch zweifellos eine allgemeine Thatsache.

Die Annahme, dass Radium ein Zersetzungsp product von Uranium ist, führt, wie oben gezeigt, zu dem Schluss, dass jedes Uranerz Uran und Radium in bestimmtem Verhältniss enthalten sollte. Wenn dann die Radioaktivität einer Substanz direct proportional ihrem Gehalt an radioaktiven Stoffen ist (und dass dies der Fall ist, ist für reine Uranverbindungen gezeigt worden), so sollte die Aktivität jedes Uranerzes proportional ihrem Gehalt an Uran sein; jedoch sollte die Aktivität

für gleiche Uranbeträge und gleiche Substanzmassen in einem bestimmten Verhältniss grösser für die Erze sein als für reine Uranverbindungen. Dies ist genau das experimentell gewonnene Resultat. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass alle Urauerze Radium in Beträgen enthalten, die direct proportional zu ihrem Urangehalte sind.

Wir sind weiter zum Schluss gekommen, dass Radium eines der successiven Zersetzungspoducte des Urans ist. Die Wechsel verlaufen dann, soweit sie genau bekannt sind, nach folgendem Schema:



Es kann auch andere Zwischen- und End-Producte geben.

Aus Gleichung [2] folgt, dass der Betrag irgend eines Durchgangsproducts umgekehrt proportional zu seiner Zersetzungsgeschwindigkeit ist. Dieselbe ist im Falle des Radiums im Verhältniss mit derjenigen von UX, RaEm oder EmX sehr klein. In Folge dessen sind die wirksamen Massen dieser letzten Substanzen, welche in Uranerzen enthalten sind, sehr klein im Vergleich zur Masse des Radiums. Das in Uranerzen so ausgedehnte Vorkommen von Helium¹⁾ ist ein weiterer Beweis für die hier entwickelte Annahme. Der in einem Erze enthaltene Heliumbetrag wird unter anderem von seinem Diffusionsgrad im Mineral abhängen. Dieser Grad wird zweifellos mit der Natur des Erzes variiren. Die relativen Beträge von Radium und Uran in Erzen können wie folgt geschätzt werden: Die Aktivität des Radiums (zusammen mit seinem Maximalbetrag an radioaktiven Producten) ist etwa $1\frac{1}{2}$ Millionen Mal so gross als diejenige von Uran (plus dem Maximalbetrag an UX). Der Aktivitätscoefficient der Erze ist 5.7 Mal so gross als der der reinen Uranverbindungen, und in Folge dessen ist in irgend welchem Erz die dem Radium zuzuschreibende Aktivität 4.7 Mal so gross als die des Urans. Es folgt daraus, dass ein Gewichttheil Radium auf etwa 300000 Theile Uran in einem Erze vorhanden ist. Wenn ein Erz z. B. 35 pCt. Uran enthält, so sollte es ein Theil Radium in einer Million enthalten. Diese berechneten Werthe stimmen gut mit dem thatsächlich gefundenen Betrage überein.

Die radioaktiven Zwischenproducte, wie z. B. Thoriumemanation etc. sind Körper, die wenig oder keine chemische Affinität haben. Es ist unsicher, ob sie als Verbindungen der Elemente zu betrachten sind. Helium, das Endproduct des Radiums, ist jeder chemischen Eigenschaft baar. Auf der anderen Seite lässt das chemische Verhalten und Spectrum von Radium wenig Zweifel, dass es ein Element ist, das zur Baryumgruppe gehört. Die hier mitgetheilten Resultate versuchen zu zeigen, dass ein Element, Uranium, durch seine spontane

¹⁾ Ramsay, Collie und Travers, Journ. Chem. Soc. 67, 684 [1895].

Zersetzung ein anderes Element, Radium, hervorbringt, welches ein etwas kleineres Atomgewicht hat und sehr definirte und entschieden verschiedene chemische Eigenschaften besitzt. Solch eine Transformation, wenn wirklich vorhanden, würde ein typisches Beispiel der Theorie der genetischen Beziehung der Elemente zueinander von Thomson¹⁾ erbringen.

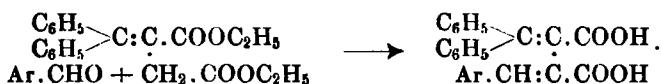
University of Chicago, Mai 1904.

**897. Hans Stobbe: Einige Triarylbutadiëndicarbonsäuren.
(5. Abhandlung über Butadiënverbindungen^{2).})**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 28. Juni 1904.)

Ein grosser Theil dieser Säuren wurde durch Condensation des Diphenylitaconsäureesters mit den verschiedensten armbatischen Aldehyden gewonnen:



Da die Ausführung und der Verlauf dieser Synthesen in den meisten Fällen ähnlich waren, stelle ich, um Wiederholungen zu vermeiden, die allgemeine Darstellungsvorschrift und die übliche Aufarbeitung des Reactionsgemisches der speciellen Beschreibung der einzelnen Säuren voran.

Man giebt ein Gemisch des festen Esters (1 Mol.) und des Aldehydes (1 Mol.), erforderlichen Falles mit wenig Alkohol verdünnt, zu einer im Eiskochsalzgemisch gekühlten alkoholischen Lösung von Natriumäthylat (2 Mol.) und lässt die sich meist intensiv färbende Reactionssäflüssigkeit zunächst bei niederer Temperatur stehen. In der Regel bleibt sie einige Stunden klar, trübt sich aber dann durch ein allmählich zu Boden sinkendes Natriumsalz. Von diesem Zeitpunkte an ist eine weitere Kühlung unnöthig; man thut vielmehr gut, die Masse einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur zu belassen, dann bis zum Sieden zu erhitzen, um die vollständige Abscheidung des Salzes zu beschleunigen. Das Salz lässt sich meist gut filtriren und aus Alko-

¹⁾ On the structure of the Atom, Phil. Mag. [6] 7, 237 [1904]; siehe auch Lengfeld, Journ. phys. Chem. 5, 639 [1901].

²⁾ Die früheren Abhandlungen, diese Berichte 37, 2232, 2236, 2240 u. 2465 [1904].