

115. Walther Metzner: Zur Kenntnis der chemischen Eigenschaften von Thorium C und Thorium D.

[Mitteil. aus dem Labor. von Dr. O. Knöfler & Co. in Plötzensee b. Berlin.]

(Eingegangen am 19. März 1913.)

In einer vor kurzem in der physikalischen Zeitschrift (Bd. 14, 49—62) erschienenen Abhandlung versucht G. v. Hevesy auf Grund der experimentellen Bestimmung der Valenz der Radioelemente und unter Verwertung der bisher bekannten chemischen Eigenschaften deren Einordnung in das periodische System¹⁾. Während mir die Resultate v. Hevesys für die radioaktiven Stoffe bis zu den Emanationen sehr gut zu stimmen schienen, brachte er für die aktiven Niederschläge Anschauungen vor, die weniger einleuchtend waren. Eine Untersuchung der chemischen Eigenschaften einiger Elemente des aktiven Niederschlages des Thoriums sollte die Entscheidung bringen.

Mittlerweile erschien dann in jüngster Zeit eine Arbeit von K. Fajans²⁾, die ebenfalls bezüglich der aktiven Niederschläge zu anderen Vorstellungen kommt als den Hevesyschen. Fajans, dessen Ansicht sich inzwischen F. Soddy angeschlossen hat³⁾, stellt das allgemein gültige Gesetz auf, daß α -Strahler sich in solche Elemente umwandeln, deren Valenz um 2 Einheiten niedriger ist als die des zerfallenden Elements, und daß bei einer β -Umwandlung Elemente mit einer um eine Einheit höheren Wertigkeit gebildet werden. Dieselbe Theorie hatte schon v. Hevesy geäußert, aber ihre Gültigkeit auf die bis zu den Emanationen erfolgenden Umwandlungen beschränkt. Aus den Emanationen sollten sich nach ihm die zweiwertigen A-Körper bilden; denn »da die Emanationen nullwertige Elemente sind, kann eine ähnliche Gesetzmäßigkeit bei den Umwandlungsprodukten der Emanationen nur in entgegengesetztem Sinne gelten, nämlich so, daß die α -Umwandlungen eine Erhöhung der Valenz um zwei Einheiten, die β -Umwandlungen eine Erniedrigung um eine Einheit hervorrufen.«

Das durch von v. Hevesy aufgestellte Prinzip steht zufällig mit den bisher bekannten Tatsachen in ebenso guter Übereinstimmung, wie das von Fajans angewandte. Aus beiden kann man nämlich die Vierwertigkeit der B-Körper und des Radiums D ableiten und

¹⁾ Vergl. auch einen ähnlichen Versuch von Al. Russel, Ch. N. 107, 49—52 [1913].

²⁾ Ph. Z. 14, 136—142 [1913] und B. 40, 422—439 [1913].

³⁾ Ch. N. 107, 97—99 [1913].

bisher ist von den Elementen, welche die aktiven Niederschläge zusammensetzen, zweifelsfrei nur die chemische Analogie des Thorium B und des Radium D¹⁾ mit dem Blei bekannt, während die Stellung des Poloniums noch nicht von allen Seiten als gesichert angesehen wurde. Für alle anderen Elemente kommen aber die beiden entgegengesetzten Theorien zu verschiedenen Ergebnissen. Es erscheint daher vielleicht von Interesse, einige experimentelle Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften von Thorium C und Thorium D hier mitzuteilen, und es sei gleich im voraus bemerkt, daß die für diese Stoffe festgestellten chemischen Charaktere sich völlig mit den von Fajans angenommenen Eigenschaften decken²⁾.

Da die radioaktiven Elemente im Gleichgewichtszustand in Mengen vorliegen, die proportional ihren Halbwertzeiten sind, ist ein Element wie das Thorium C, dessen Menge in 60.5 Minuten auf die Hälfte abnimmt, nur in äußerst geringen Gewichtsmengen der Untersuchung zugänglich, und noch mehr ist dieses der Fall bei dem Thorium D mit einer Halbwertzeit von 3.1 Minuten. Ich machte also die Versuche mit Lösungen, in denen die Konzentration der Radioelemente den Größenordnungen 10^{-10} bis 10^{-18} g/cm³ entsprach. Es ist bei solchen Verdünnungen ausgeschlossen, diese Elemente in Form reiner, krystallisierter Verbindungen abzuscheiden. Alle die kurzlebigen radioaktiven Elemente können nur als Verunreinigung anderer Niederschläge mehr oder weniger quantitativ mit ausgefällt werden. Ob es sich dabei aber um eine Fällungsreaktion handelt, die das betreffende Radioelement allein, wenn es in größerer Konzentration vorläge, geben würde, oder um ein Niederreißen infolge Adsorption an der Oberfläche des Niederschlags, läßt sich von vornherein nicht entscheiden. Da die zweite Ursache besonders wirksam ist, wenn der zu adsorbierende Stoff in minimaler Konzentration vorliegt, glaubte man sogar lange Zeit, daß die Fällungsreaktionen kurzlebiger Elemente keinen Rückschluß auf ihre chemischen Eigenschaften erlauben würden, ja daß hier ein Vergleich mit den uns in größeren Konzentrationen bekannten Elementen unmöglich wäre.

Einen ersten Weg, um in dieses Erscheinungsgebiet einzudringen, haben Strömholm und Svedberg gezeigt³⁾, indem sie sich dem

¹⁾ Soddy, The chemistry of the radioelements 1911, 38. Fleck, Z. El. Ch. 18, 865 [1911].

²⁾ Inzwischen macht auch A. I. Fleck (P. Ch. S. 29, 7 [1913] Angaben über chemische Eigenschaften von Radioelementen, jedoch vorläufig ohne Mitteilung von Versuchen. Er sagt dort: »Thorium C, Radium C and Actinium C are very closely allied to bismuth and probably chemically similar to it«.

³⁾ Z. A. 61, 338—346 [1909]; 63, 197—206 [1909].

Studium der Isomorphie von Salzen der Radioelemente mit bekannten Salzen zuwandten. Krystallisiert nämlich ein Radioelement mit einem gutlöslichen Salze zum Teil aus und bleibt zum Teil mit ihm in Lösung, so kann man im allgemeinen folgern, daß diese Erscheinung nicht wesentlich durch eine Adsorption an der verhältnismäßig kleinen Krystalloberfläche bedingt ist. Dagegen sind quantitative Fällungen schwer löslicher Salze weniger charakteristisch. Ich habe daher meist die Krystallisation ziemlich löslicher Stoffe bevorzugt und soweit als möglich in saurer Lösung gearbeitet, da die Adsorption des Thorium C in neutralen und alkalischen Mitteln ganz bedeutend größer ist als in sauren.

Die Feststellung der Fähigkeit eines Radioelementes, isomorph mit einem Salz zu krystallisieren, erlaubt bis zu einem gewissen Grade einen Rückschluß auf eine chemische Analogie mit dem Kation oder Anion des betreffenden Salzes. Dabei ist aber die Möglichkeit verschiedener Oxydationsstufen zu berücksichtigen und die oft beobachtete Tatsache, daß manche Salze von Elementen, die verschiedenen Gruppen des periodischen Systems angehören, z. B. viele Blei- und Bariumsalze, isomorph krystallisieren. Es wurde daher auf ein möglichst verschiedenartiges Beobachtungsmaterial Wert gelegt.

Die Sicherheit der Einordnung der Radioelemente in das periodische System wird auch in dem Falle der vorliegenden Untersuchung gewährt durch eine auf diesem Gebiete oft beobachtete Erscheinung. Frühzeitig erkannte man, daß die Erdalkalielemente Radium, Thorium X und Aktinium X nicht nur ähnliche, sondern identische Eigenschaften besitzen; ihnen schloß sich später das Mesothorium an. Vorher schon hatte man die Nichttrennbarkeit des Radiothoriums vom Thorium beobachtet und diese Elementengruppe hat sich inzwischen erweitert durch Uran X, Ionium und Radioaktinium. Durch keine Fraktioniermethode können ferner Radium D und Thorium B vom Blei getrennt werden. Ganz allgemein scheint eine geringe Differenz der größten Atomgewichte nicht mehr auszureichen, um Unterschiede im Verhalten der betreffenden Elemente zu verursachen. (Vergl. die entsprechenden Ausführungen über komplexe Elemente in der neuesten Arbeit von Fajans S. 427—429). Bis heute hat man unter den Radioelementen nur einige wenige gefunden, welche abweichende chemische Eigenschaften von bisher bekannten besitzen, nämlich solche, die sich an Stellen des periodischen Systems einordnen, die keinem inaktiven Element entsprechen. Es sind das Aktinium, das Polonium und die Radiumgruppe.

Auf Grund dieser Tatsachen ist bei der Deutung der Beobachtungen Folgendes zu berücksichtigen: Es lassen sich zwei

Klassen von Reaktionen der kurzlebigen Radioelemente unterscheiden, einmal solche in Gegenwart eines mit ihnen in chemischer Beziehung identischen Elementes, andererseits solche bei Abwesenheit desselben. Diese letzten sind oft abnorm, wenn man sie vergleicht mit den Reaktionen des analogen Elementes in den uns gewöhnlich zugänglichen Konzentrationsgebieten. Doch werden solche Reaktionen verhindert, wenn man das analoge Element auch nur spurenweise hinzusetzt.

Auf diesen Einfluß bei Adsorptionsfällungen hat Soddy zuerst aufmerksam gemacht, indem er dadurch die Aufhebung der Adsorbierbarkeit des Uran X durch Kohle infolge eines Thoriumzusatzes erklärte. Denn wenn Kohle ein geringes Adsorptionsvermögen für Thorium besitzt, so kann dieses ausreichen, um eine minimale Uran X-Menge quantitativ festzubalten, während andererseits ein Gemisch von Uran X mit viel Thorium nur zu einem geringen Bruchteil adsorbiert wird, sodaß weder die Thoriummenge gewichtsanalytisch, noch die Uran X-Menge radioanalytisch nachweisbar sind¹⁾.

Die Auffindung des einem Radioelement analogen inaktiven Elementes genügt vollständig, um es in das periodische System einzureihen. Solche Untersuchungen laufen darauf hinaus festzustellen, daß durch fraktionierte Krystallisation keine Trennung der beiden erzielt wird. Während wir so auf der einen Seite durch die Entdeckung der neuen Radioelemente wider unser bisheriges Erwarten keine ihnen allein zukommenden neuen Reaktionen kennen lernen, wird auf der anderen Seite unsere Kenntnis der Reaktionen auch der gewöhnlichen Elemente ausgedehnt bis in die Gebiete äußerster Verdünnung durch das Studium der abnormen Reaktionen der ihnen chemisch entsprechenden Radioelemente.

Im Falle der Untersuchung von Thorium C wurde festgestellt, daß dieses durch keine Reaktion von gewöhnlichem Wismut zu trennen ist, und dazu wurde die teilweise Krystallisation oder Fällung des Wismutoxychlorids, des basischen Wismutnitrats und des Wismutmagnesiumnitrats verwandt. Gewöhnlich wird das Thorium C quantitativ abgeschieden durch Eintauchen eines Nickelblechs in eine kochende salzsaure Lösung des aktiven Niederschlages. Die Ausbeute wird sehr verschlechtert bei Zusatz eines Wismutsalzes, und auch hier wieder verteilt sich das Thorium C genau in demselben Maße wie das Wismut zwischen Lösung und Metall. Beim Erhitzen des aktiven Niederschlages beginnt das Thorium C schon von 700° an abzudestillieren²⁾. Nun wurde Thorium C - haltiges Wismutoxyd

¹⁾ Soddy, The chemistry of the radioelements [1911], S. 26.

²⁾ J. M. W. Slater, Phil. Mag. 9, 628 [1905].

weit über seinen Schmelzpunkt (820°) erhitzt und dabei konnte nicht der geringste Verlust an Thorium C festgestellt werden.

Von den abnormen Reaktionen des Thorium C ist zunächst zu erwähnen die leichte Fällbarkeit mit Halogensilber, die schon Hevesy für Bromsilber beobachtete¹⁾. Ebenso ließ sich eine Ausfällung von 90 % Thorium C aus einer Silbernitratlösung mit Salzsäure erzielen. Durch Zusatz von Wismut wurde diese Reaktion fast ganz verhindert.

In geringem Maße hat Thorium C die Fähigkeit, mit Sublimat auch aus 15-prozentiger salzsaurer Lösung zu kristallisieren, was für die Deutung der Beobachtung von Hevesys vielleicht von Interesse ist, daß das Thorium C in einer salzsauren Lösung zweiwertige Ionen entsendet²⁾. Verschiedene ähnliche Versuche mit anderen Salzen zweiwertiger Metalle hatten ein negatives Ergebnis.

Dagegen besaßen mehrfach Krystallisationen von Salzen vierwertiger Metalle einen erheblichen Thorium-C-Gehalt, so vor allem Thorium-ammonium-nitrat, Ceri-ammonium-nitrat und Bleitetraacetat, einen geringeren auch Kaliumchlorostannat; ohne Thorium C kristallisierte Zirkonoxychlorid.

Vier- oder fünfwertig ist das Thorium C auch bei der Krystallisation mit Nioboxyfluorid-fluorkalium, $(\text{NbOF}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches entsprechend dem Koordinations-Typus auch mit $(\text{TiF}_6)_2 + \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{WO}_2\text{F}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$, also Salzen mit vier- bzw. sechswertigem Zentralatom, isomorph kristallisiert³⁾. Wie aber bei diesem Salztypus das Zentralatom mindestens vierwertig ist, muß es bei Salzen, die mit Niob-fluorid-fluorkalium, $\text{NbF}_5 \cdot \text{K}_2$, kristallisieren, wenigstens fünfwertig sein. Daher ist die Feststellung, daß Thorium C auch diesem Salze folgt, wichtig für die Einordnung des Thorium C in die fünfte Gruppe des periodischen Systems.

Schon eine Reihe von Thorium-C-Versuchen bot Hinweise auf den chemischen Charakter des Thorium D, da dieses bei mehreren Reaktionen von seinem Mutterelement getrennt wurde. Bei der Abscheidung des Thorium C auf Nickelblech findet man das Thorium D in der Lösung, was seine stärker elektropositive Natur kennzeichnet⁴⁾. Löst man eine Thorium-C-haltige Chlorsilberfällung mit Ammoniak auf, so geht das Thorium D in Lösung, während Thorium C vom Filter als Hydroxyd adsorbiert wird. Bei der Krystallisation von Kalium- und Ammoniumsalzen fand sich oft ein Überschuß von Thorium D gegenüber Thorium C in den Krystallen, besonders auffallend

¹⁾ Phil. Mag. 23, 631 [1912]. ²⁾ Phys. Ztschr. 14, 55—59 [1913].

³⁾ P. Groth, Chem. Krystallographie, I. Teil, S. 585 [1906].

⁴⁾ L. Meitner, Phys. Ztschr. 12, 1094—1099 [1911].

beim Kaliumchlorostannat. Die Vermutung, daß Thorium D in seinen Reaktionen mit Thallium übereinstimmt, wurde sofort bestätigt durch die Krystallisation von Thallionitrat, Thallocarbonat und Thalliammoniumsulfat, wobei keine Trennung von Thallium festgestellt wurde.

Somit werden die Forderungen der Theorie von Fajans bestätigt. Der Unterschied der Glieder der radioaktiven Reihen, die vor den Emanationen und nach den Emanationen stehen, besteht nicht in einem anders gerichteten Valenzwechsel, wie Hevesy vermutete, sondern in der Zugehörigkeit jener zu den elektropositiven, dieser zu den elektronegativen Untergruppen des periodischen Systems. Mit Fajans ist anzunehmen, daß der Übergang von den stärkst elektropositiven Radioelementen, den Erdalkalimetallen, über die elektrochemisch undefinierten Emanationen zu den stärkst elektronegativen Radioelementen in der sechsten Gruppe, den Analogen des Poloniums führt.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Frl. Margarete Müller.)

1. Versuche mit Thorium C.

Lösungen und feste Ausscheidungen sollten unter möglichst identischen Bedingungen untersucht werden. Alle Krystallisationen wurden daher in geeigneter Weise wieder in Lösung gebracht und zum gleichen Volumen wie ihre Mutterlaugen aufgefüllt. Beide Lösungen gelangten dann in gleichdimensionierten Gefäßen zur Messung, um eine Ungleichheit der Absorption auszuschließen. Es wurde die γ -Strahlung bestimmt, nachdem Thorium C mit Thorium D wieder im Gleichgewicht war. Da mindestens 95 % der γ -Strahlen vom Thorium D herrühren, haben wir auf diesem Wege also nur die Verteilung seines Mutterelementes, des Thorium C₁, bestimmt¹⁾. Aus den Zerfallskurven wurden in üblicher Weise die Aktivitätswerte zurückberechnet auf den Moment der Trennung von fester und flüssiger Phase. Die Mittelwerte der stets sehr zahlreichen Beobachtungen und ihr wahrscheinlicher Fehler werden im Folgenden mitgeteilt. Die Angaben sind in willkürlichen Einheiten gemacht, die gewichtsanalytischen Bestimmungen wurden nach bekannten Methoden ausgeführt.

1. In einer salzsauren Thorium-C-Lösung wurde etwas Wismutoxychlorid aufgelöst (nitratfrei!), dann zum Kochen erhitzt und 10 Minuten lang ein frisches Nickelblech eingetaucht. Auf diesem hatte sich Wismut in Form eines schwarzen Überzuges abgeschieden, es wurde mit Salpetersäure abgelöst.

In Lösung	ThC 10.89 ± 0.02	Bi ₂ O ₃ 33.8 mg
Auf dem Nickelblech abgeschieden	» 12.12 ± 0.08	» 35.6 »
Verhältnis Lösung/metall. Abscheidung	» 1:1.11	» 1:1.05

¹⁾ O. Hahn und L. Meitner, Phys. Ztschr. 13, 390–393 [1912].

2. Aus einer achtprozentig salpetersauren Thorium-C-Wismutnitrat-Lösung wurde durch Zusatz von Chlornatrium Wismutoxychlorid gefällt.

In Lösung	ThC 4.40 ± 0.13	Bi_2O_3 1.4 mg
Im Wismutoxychlorid	» 56.9 ± 0.3	» 21.2 »
Verhältnis Lösung/Fällung	» 1:13	» 1:15

3. Der vorige Versuch wurde zur Erzielung größerer Genauigkeit in der Weise wiederholt, daß das Teilungsverhältnis zwischen Lösung und Niederschlag weniger extrem wurde.

In Lösung	ThC 15.50 ± 0.02	Bi_2O_3 293.8 mg
Im Wismutoxychlorid	» 5.35 ± 0.02	» 102.8 »
Verhältnis Fällung/Lösung	» 1:2.90	» 1:2.86

4. Wismut-magnesium-nitrat wurde aus einer Thorium-C-haltigen Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.3 umkrystallisiert.

In Lösung	ThC 39.7 ± 0.4	Bi_2O_3 170.4 mg
$\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Mg}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	» 13.5 ± 0.3	» 59.8 »
Verhältnis Krystalle/Lösung	» 1:2.94	» 1:2.85

5. Eine schwach salpetersaure Thorium-C-haltige Wismutnitratlösung wurde ganz vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert, so daß sich basisches Wismutnitrat in schönen Krystallen abschied.

In Lösung	ThC 64.4 ± 0.3	Bi_2O_3 88.6 mg
Im basischen Wismutnitrat	» 22.87 ± 0.06	» 31.4 »
Verhältnis Krystalle/Lösung	» 1:2.81	» 1:2.82

6. 24 mg Thorium-C-haltiges basisches Wismutnitrat wurden in Salpetersäure gelöst, in einem flachen Schälchen eingedampft und die β -Aktivität bestimmt, dann vorsichtig in Oxyd übergeführt, wieder gemessen und schließlich längere Zeit über den Schmelzpunkt des Wismutoxyds erhitzt und zum dritten Male gemessen. Infolge der Verringerung der Absorption der β -Strahlen bei beiden Operationen wurde eine scheinbare Erhöhung der Aktivität beobachtet.

β -Aktivität des basischen Wismutnitrats	54.0 ± 0.1
» » Oxyds vor dem Glühen	56.1 ± 0.5
» » » nach » »	57.2 ± 0.3

II. Versuche mit Thorium D.

Durch Rückstoß gewonnenes Thorium D wurde in geeigneten Lösungsmitteln aufgelöst und dann mit Thalliumsalzen krystallisiert. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden wieder gelöst und auf ein schätzungsweise gleiches Volumen wie das der Mutterlauge gebracht. Von beiden Lösungen wurde die β -Aktivität in genau gleichen, flachen Schalen gemessen, in denen zuvor die Absorption der β -Strahlung von Thorium-D-Lösungen für verschiedene Flüssigkeitsmengen experimentell bestimmt worden war. Nachher wurden die beiden gemessenen Lösungen gewogen und die Messungsergebnisse auf Grund der Absorptionskurve der β -Strahlung auf gleiches Gewicht der Lösungen umgerechnet.

1. Thallonitrat wurde aus 15-prozentig salpetersaurer Lösung umkrystallisiert.

In Lösung	ThD 13.96 ± 0.2	Ti_2SO_4 138.0 mg
Im Thallonitrat	» 10.34 ± 0.07	» 101.9 »
Verhältnis Krystalle/Lösung	» 1:1.35	» 1:1.355

2. Thallocarbonat wurde aus schwach ammoniakalischer Thorium-D-Lösung umkrystallisiert.

In Lösung	ThD 4.35 ± 0.06	Ti_2SO_4 167.2 mg
Im Thallocarbonat	» 2.09 ± 0.01	» 81.6 »
Verhältnis Krystalle/Lösung	» 1:2.08	» 1:2.05

3. In eine schwefelsaure, bromhaltige Thallialsalzlösung wurde festes Ammoniumsulfat eingetragen, bis sich ein Krystallbrei abschied.

In Lösung	ThD 7.43 ± 0.1	Ti_2SO_4 115.6 mg
$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2$	» 4.27 ± 0.04	» 67.3 »
Verhältnis Krystalle/Lösung	» 1:1.74	» 1:1.72

Ich möchte nicht verfehlen, Hrn. Dr. Cammerer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das große Interesse, daß er der Untersuchung entgegengebracht hat.

Charlottenburg, März 1913.

116. Hermann Leuchs und J. F. Brewster: **Die Synthese des natürlichen, aus Eiweißstoffen gewonnenen** **Oxy-prolins. (Über Pyrrolidin-Abkömmlinge IV.)**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. März 1913; vorgetragen in der Sitzung vom 10. März von Hrn. H. Leuchs.)

Die Grundlagen der vorliegenden Arbeit sind in drei früheren Mitteilungen¹⁾ enthalten, von denen die erste die Beschreibung einer Synthese von γ -Oxy-prolinen (γ -Oxy-pyrrolidin- α -carbonsäuren) gebracht hat.

Als Ausgangsmaterial diente der von W. Traube und Lehmann²⁾ aus Epichlorhydrin und Natriummalonester dargestellte δ -Chlor- γ -valerolacton- α -carbonsäureester. Dieser wurde weiter in den α -bromierten Ester und das δ -Chlor- α -brom- γ -valerolacton

¹⁾ Ber. **38**, 1937 [1905]; **41**, 1726 [1908]; **45**, 1962 [1912].

²⁾ B. **32**, 720 [1899]; **34**, 1971 [1901].