

Auszug aus dem
Protokoll der Sitzung des engeren Vorstands-Ausschusses
vom 3. Juli 1916.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: H. Wichelhaus, W. Marckwald, F. Mylius, F. Oppenheim, A. Stock, sowie der Leiter der Abteilung für chemische Sammelliteratur Hr. P. Jacobson.

Auszug aus Nr. 34. Der Ausschuß genehmigt den Abschluß eines Vertrages mit Hrn. Dr. M. K. Hoffmann über die Bearbeitung von Ergänzungsbänden zu seinem »Lexikon der anorganischen Verbindungen«.

38. Die Deutsche Bunsengesellschaft hat unter dem 25. Mai 1916 Maßnahmen angeregt, welche von mehreren Vereinen gemeinschaftlich unternommen werden sollen, um einem nach dem Krieg zu befürchtenden Mangel an Assistenten durch Sammlung von Mitteln zur Gewährung von Beihilfen an würdige Anwärter für Assistentenstellen vorzubeugen. Die an die Deutsche Chemische Gesellschaft gerichtete Aufforderung, bei der Vorbereitung und Ausführung des Unternehmens mitzuwirken, wurde angenommen; Hr. H. Wichelhaus wird zum Vertreter der Gesellschaft für diese Angelegenheit gewählt.

Der Vorsitzende:

H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:

F. Mylius.

Mitteilungen.

192. O. HöNIGSCHMID: Über Radioelemente.

[Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 3. Juni 1916.]

(Eingegangen am 10. Juli 1916.)

Hochverehrte Anwesende!

Der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft hat mir die Ehre erwiesen, mich zu einem zusammenfassenden Vortrage über die Radioelemente einzuladen. Gerne komme ich dieser Aufforderung nach und will mich bemühen, Ihnen einen kurzen Überblick zu bieten über die Ergebnisse, welche die radiochemische Forschung in den letzten Jahren zutage gefördert, Ergebnisse, die nicht ohne Einfluß bleiben können auf einige der wichtigsten chemischen Grundanschauungen.

Meine Aufgabe wird mir wesentlich dadurch erleichtert, daß Geheimrat Marckwald¹⁾ vor 8 Jahren von dieser Stelle aus Ihnen einen

¹⁾ Marckwald, B. 41, 1524 [1908].

zusammenfassenden Bericht über den damaligen Stand der radioaktiven Forschung erstattet hat. Soweit die rein physikalische Seite dieses Wissensgebietes in Betracht kommt, waren damals schon alle wesentlichen Ergebnisse erzielt, das kunstvolle Gebäude der Radioaktivität stand fertig da, alle neuen Erscheinungen, die zu der Erkenntnis vom Werden und Vergehen der Elemente führten, waren erkannt und hatten ihre Erklärung durch die bereits allgemein anerkannte Zerfallstheorie von Rutherford und Soddy gefunden. Natürlich blieb seither die physikalische Erforschung dieses Gebietes nicht stille stehen; doch was sie an wichtigen Resultaten gebracht, vermochte an den 1908 erreichten Erkenntnissen, speziell soweit dieselben den Chemiker interessieren, nichts wesentliches zu ändern. Es wurden anfängliche Irrtümer beseitigt, Lücken ausgefüllt, neue Eigenschaften der verschiedenen Strahlungsarten festgestellt, und vor allem die Zahl der Radioelemente durch neue Entdeckungen wesentlich vermehrt.

Sie haben aber, meine Herren, einen Experimentalchemiker mit der Aufgabe betraut, Ihnen einen zusammenfassenden Überblick über die Radioelemente zu bieten, und daher glaube ich Ihres Einverständnisses sicher zu sein, wenn ich mich in meinen Ausführungen auf die Chemie der Radioelemente beschränke, nicht aber eingeben auf die physikalischen Untersuchungen radioaktiver Substanzen, soweit sie nicht in ihren Ergebnissen den Chemiker unmittelbar tangieren.

Freilich will ich, um nur einiges von den physikalischen Forschungen seit 1908 hervorzuheben, erwähnen, daß erst das genaue Studium der Absorption der α -Strahlen durch Rutherford und seine Mitarbeiter, wie Geiger, Marsden, Darwin u. a. zu der Erkenntnis der Notwendigkeit führte, im Atom einen Kern mit dem Radius von ca. 10^{-13} cm als Träger der positiven Ladung zu trennen von den Elektronenhüllen vom Radius 10^{-8} cm, die das Atomvolumen, die bisher definierte Atomgröße, charakterisieren.

Dies führte zur Aufstellung der von Rutherford, Bohr u. a. studierten Atommodelle, die bereits zur Berechnung der Spektren der einfachsten Elemente verwendet werden konnten.

Das Studium der magnetischen Spektren der β -Strahlen durch Baeyer, Hahn und Meitner, weiter durch Danysz, Rutherford und Robinson, Chadwick brachte die Erkenntnis, daß Radioelemente, die bei ihrer Umwandlung nur ein β -Teilchen emittieren, β -Strahlen verschiedener Geschwindigkeiten liefern.

Die Erkenntnis der Wellennatur der γ -Strahlen — Wellenlänge von ca. 10^{-9} cm —, die uns durch Rutherford und Andrade vermittelt wurde, legte ihre Beziehung zu den Röntgen-Strahlen endgültig klar.

Geradezu wie die Erfüllung eines Traumes muß es die Atomistiker berühren, daß es C. T. R. Wilson gelang, die Bahnspur einzelner α -Partikel, also der positiven Helium-Kerne, sichtbar zu machen und sogar die Wege einzelner Elektronen zu zeigen, Ergebnisse, die weniger drastisch, aber auch schon deutlich in den Photographien der α -Teilchen-Bahnen von Reinganum und Michl zu finden sind.

Das genaue quantitative Studium der Wärmeentwicklung zeigte, daß die beim Zerfall radioaktiver Elemente freiwerdende Energie nicht völlig durch die Verwandlung der Energie der bekannten Strahlungen aufgeklärt werden kann, sondern im zerfallenden Atom noch derzeit unbekannte Vorgänge angenommen werden müssen, die dazu einen Beitrag liefern.

Erst die Herstellung international anerkannter Standards gleichzeitig durch M. Curie in Paris und im Wiener Radiuminstitut und die Ausarbeitung exakter Meßmethoden seit 1911 vornehmlich in Manchester, Wien und Paris ermöglichen genaue Angaben über die bei den Studien verwendeten Radiummengen und damit die Festsetzung von Grundzahlen, wie die Zahl der von 1 g Radium pro Sekunde emittierten α -Partikel, der Helium- und Wärmeentwicklung usw.

Die genaue Bestimmung des elektrischen Elementarquantums durch Rutherford und Geiger, sowie durch Regener ermöglicht zurzeit die Angabe der Lohschmidtschen Zahl mit hoher Genauigkeit.

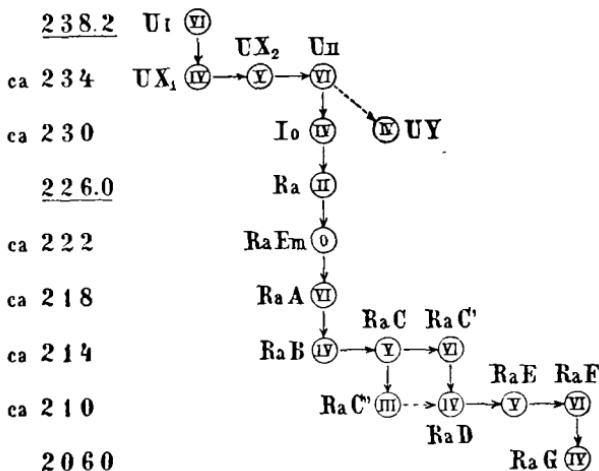
Nur kurz will ich auch verweisen auf jene physikalisch-chemischen Untersuchungen, die nicht direkt die Natur der Radioelemente betreffen, wie Luminiscenz- und Verfärbungerscheinungen, die Wirkung der verschiedenen Strahlenarten auf chemische Reaktionen, auch auf die Methode G. v. Hevesys, aus Diffusionsmessungen auf die Valenz jener Radioelemente zu schließen, die nur in geringster Konzentration vorhanden sind, und jene kolloidchemischen Untersuchungen, durch welche unabhängig von einander Paneth und Godlewski auf zwei verschiedenen Wegen die kolloidale Natur verschiedener radioaktiver Substanzen nachgewiesen haben.

Marckwald schloß seinen Vortrag mit dem Hinweise darauf, daß auf dem Gebiete der Radioaktivität die Chemie mit der Physik nicht gleichen Schritt gehalten. Gerade dort, wo Marckwald aufgehört, soll mein Bericht einsetzen, denn die überraschendsten Fortschritte, welche die radioaktive Forschung in neuerer Zeit aufzuweisen hat, liegen auf dem Gebiete der Untersuchung der chemischen Natur der Radioelemente, und es ist in den letzten 8 Jahren vieles von dem, was Marckwald seinerzeit mit Recht vermißte, nachgeholt worden.

Wir kennen heute bereits 40 Radioelemente, die den 3 radioaktiven Familien des Urans, des Thoriums und Aktiniums angehören.

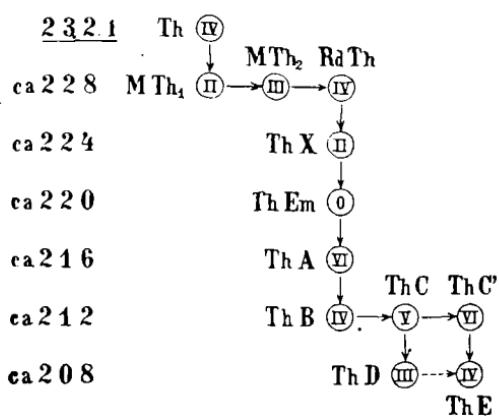
Die Genesis und Auseinanderfolge der einzelnen Glieder der Familien ist heute genau bekannt, und wir können behaupten, daß es in den direkten Reihen keine Elemente mehr zu entdecken gibt, höchstens sind noch verschiedene Abzweigungen möglich. (Fig. 1, 2, 3.)

Uran-Radium-Familie.



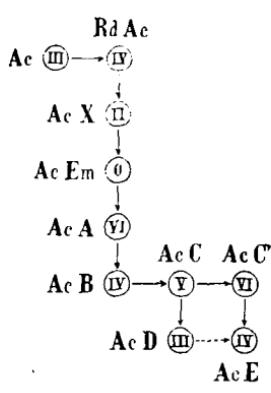
Figur 1.

Thorium-Familie.



Figur 2.

Actinium-Familie.



Figur 3.

Die wenigsten von diesen 40 Radioelementen sind der direkten chemischen Untersuchung zugänglich. Es ist ja ein allgemeines Charakteristikum dieser Elemente, daß sie in einer steten Umwand-

lung begriffen sind und mithin eine zeitlich begrenzte Lebensdauer besitzen. Diese Lebensdauern können innerhalb der weitesten Grenzen variieren von Milliarden Jahren bis zu unmeßbar kleinen Bruchteilen von Sekunden. Es ist klar, daß nur Elemente von relativ langer Lebensdauer sich in für chemische Untersuchungen hinreichend großen Mengen werden ansammeln können. Nur zu diesen langlebigen Radioelementen konnte der Chemiker, ausgerüstet mit seinen gewohnten Untersuchungsmethoden, Stellung nehmen. Für das Studium der kurzlebigen Elemente, die nicht in wägbaren Mengen zu fassen sind, mußte er seine Zuflucht zu indirekten Methoden nehmen, wobei er der Mitarbeit des Physikers oder wenigstens der Anwendung aktinometrischer Meßmethodik kaum entraten konnte. Die erzielten Fortschritte sind groß, und wir können heute sagen, daß wir über den chemischen Charakter jedes einzelnen Radioelementes im klaren sind.

Von den 40 Radioelementen sind 2 schon seit langem bekannt, nämlich Uran und Thor, die beiden langlebigen Anfangsglieder der nach ihnen benannten Zerfallsreihen, und nur 5 weitere sind als völlig neu anzusehen. Es sind dies Polonium, Radium, Radiumemanation, Aktinium und Brevium, denen im periodischen System bisher unbesetzte Plätze zukommen.

Betrachten wir zunächst jene Radioelemente, die völlig neu sind.

Von diesen nimmt das Radium das größte Interesse in Anspruch. Es findet sich in uranhaltigen Mineralien als steter Begleiter dieses Elementes. Bei der Aufarbeitung der Uranerze wird es immer gemeinsam mit dem Barium abgeschieden, es ist ein Erdalkalimetall. Auf die Details der Radiumgewinnung kann ich, trotzdem in den letzten Jahren verschiedene Verfahren angegeben wurden, die technisch und wissenschaftlich interessant sind, hier nicht eingehen. Ich verweise auf eine von E. Ebler¹⁾ gegebene zusammenfassende Darstellung.

Sein Atomgewicht, das jetzt international zu 226.0 angenommen ist, weist ihm im periodischen System einen Platz in der letzten Horizontalreihe und zwar naturgemäß in der zweiten Vertikalgruppe zu. Dadurch sind alle seine chemischen Eigenschaften bestimmt, und soweit sie nachgeprüft werden konnten, wurden sie auch in voller Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie gefunden. Dem Chemiker bietet das Radium als Element wenig des Interessanten, es ist einfach ein Homologes des Bariums mit all den charakteristischen Eigenschaften, die ihm als dem schwersten Element in der engeren Familie der Erdalkalimetalle zukommen. Seine spezifischen radio-

¹⁾ Ebler, Z. Ang. 28, I, 25, 41 [1915].

aktiven Eigenschaften bedingen eine größere Zersetzungskraft seiner Verbindungen, als man sie sonst bei Erdalkalielementen gewohnt ist, bewirken ferner, daß Radiumsalze stets eine höhere Temperatur besitzen als ihre Umgebung und äußern sich in dem Selbstleuchten aller radiumhaltigen Präparate. Der Atomzerfall des Elementes selbst bleibt aber dem Chemiker vollständig verborgen, da er ohne Einfluß auf die chemischen Reaktionen der nicht zerfallenden Atome bleibt und die durch ihn bewirkte Gewichtsverminderung ohne eigens dazu angestellte Experimente in endlichen Zeiten nicht konstatierbar ist.

Die aus dem Radium ständig entstehende Emanation erscheint gleichfalls als ein neues Element mit allen Stigmata eines solchen. Sie ist ein reaktionsloses Edelgas und findet im periodischen System auf Grund ihres Atomgewichtes ihren Platz in der letzten Reihe der 0^{ten} Gruppe. Es kann kein Zweifel bestehen, daß wir es hier mit einem neuen elementaren Gas zu tun haben. Wenn auch in Anbetracht ihrer nur nach Tagen zählenden mittleren Lebensdauer nur minimalste Mengen aufgesammelt werden können, aus 1 g Radium höchstens 0.6 cmm, so war es doch möglich, ihr Spektrum genau zu untersuchen, ihr Atomgewicht und die physikalischen Konstanten als Schmelz- und Siedepunkt zu bestimmen. Bezuglich des Atomgewichtes der Emanation möchte ich erwähnen, daß dasselbe von Whytlaw-Gray und Ramsay¹⁾ durch Messung des Gewichtes eines bekannten Volumens der Emanation als Mittel von 5 Bestimmungen, deren Resultate zwischen den Extremen 218—227 liegen, zu Ra Em = 223 ermittelt wurde. Da sich auf Grund der Zerfallstheorie unter Zugrundelegung des damaligen internationalen Atomgewichtes des Radiums 226.4 für die Emanation den Wert 222.4 berechnete, betrachten Gray und Ramsay diese Zahl als das wahrscheinlichste Atomgewicht der Emanation und sehen ihren experimentell ermittelten Wert als eine Bestätigung an. Die internationale Atomgewichtskommission führt seit 1912 das Atomgewicht der Emanation auf Grund der Mitteilung von Whitlaw-Gray und Ramsay zu 222.4 an und beläßt es auch in ihrer Atomgewichtstabelle für 1916 unverändert, obwohl sie für dieses Jahr bereits Radium mit dem niedrigeren Werte Ra = 226.0 akzeptiert. Offenbar liegt da nur ein Versehen vor, denn da das genaue Atomgewicht der Emanation nicht experimentell ermittelt, sondern nur aus dem Atomgewicht des Radiums berechnet wurde, müßte es gleichzeitig mit diesem geändert werden und zwar zu Ra Em = 222.0.

Mit Hilfe der Emanation gelingt es auch dem Chemiker, den Elementzerfall ad oculos zu demonstrieren. Schließt man sie in ein

¹⁾ Whytlaw-Gray und Ramsay, Proc. Roy. Soc. London 84, A. 536 [1911].

Glasrohr ein, das mit 2 Elektroden versehen ist, so zeigt es sich, daß nach einigen Wochen das ursprünglich vorhandene Eigenspektrum der Radiumemanation verschwunden und an dessen Stelle das Heliumspektrum getreten ist. Die hochaktive Emanation hat sich also in das inaktive Helium verwandelt, gleichzeitig sind aber die Glaswände des Rohres aktiv geworden und der unsichtbare aktive Belag läßt sich mechanisch entfernen.

Diese 2 neuen Radioelemente, Radium und seine Emanation, sind die einzigen, die der Chemiker in wägbarer Menge in reinem Zustande abscheiden kann und die er auf Grund der Resultate seiner gewohnten Methoden als typische oder definierte Elemente akzeptieren muß.

Das Polonium läßt sich vollkommen rein durch elektrochemische Methoden isolieren, allerdings nur in Form eines unsichtbaren Belages auf der Elektrode, wo es an seiner reinen α -Strahlung und der charakteristischen Zerfallskonstante erkannt wird. Die chemische Untersuchung, begleitet von aktinometrischer Messung, zeigt, daß es ein Homologes des Tellurs ist. Es ähnelt in seinem chemischen Verhalten vornehmlich auch dem Wismut, läßt sich von diesem aber auf chemisch-analytischem Wege mittels einiger Methoden trennen, die besonders Curie¹⁾ und Marckwald²⁾ ausgearbeitet haben. Sein Spektrum wurde von M. Curie und Debierne³⁾ untersucht, doch herrscht noch große Unsicherheit darüber, ob die aufgefundenen Linien, die man dem Polonium zuschreiben zu müssen glaubt, nicht etwa von vorhandenen Verunreinigungen herrühren. Eine direkte Atomgewichtsbestimmung war angesichts der minimalen Substanzmengen nicht möglich. Gleichwohl besteht kein Zweifel über seine Stellung im periodischen System⁴⁾, es kann ihm vielmehr mit Sicherheit in der 6. Gruppe der freie Platz neben dem Wismut zugewiesen werden.

Das Aktinium, das offenbar auch einen neuen Elementtypus darstellt, konnte bisher nicht in reiner Form abgeschieden werden. Sein chemischer Charakter entspricht dem eines höheren Homologen des Lanthans; es dürfte in die 3. Gruppe einzuordnen sein, wofür die analytisch-chemischen Untersuchungen von Giesel⁵⁾, Hahn und

¹⁾ M. Curie, C. r. 127, 175 [1898].

²⁾ Marckwald, B. 35, 2285, 4239 [1902]; 36, 2662 [1903]; 38, 591 [1905].

³⁾ M. Curie, Die Radioaktivität (Deutsche Ausgabe), I, 179 [1912].

⁴⁾ Marckwald, Phys. Ztschr. 4, 51 [1902].

⁵⁾ Giesel, B. 36, 342 [1903]; 38, 775 [1905].

Meitner¹⁾, Auer²⁾), sowie die Diffusionsbestimmungen von v. Hevesy³⁾ sprechen. Wie wir später auch aus den Verschiebungssätzen ersehen werden, muß die strahlungslose oder β -strahlende Muttersubstanz des Radioaktiniums, die wir ja Aktinium nennen, diese Stelle im periodischen System einnehmen.

Das von Fajans und Göhring⁴⁾ entdeckte Brevium hinwieder ist viel zu kurzlebig, als daß es in faßbaren Mengen abgeschieden werden könnte, und seine Existenz kann überhaupt nur mittels radioaktiver Methoden nachgewiesen werden. Gleichwohl sind die experimentellen Arbeiten von Fajans und Göhring, Hahn und Meitner⁵⁾ und Fleck⁶⁾ ein ziemlich starker chemischer Beweis dafür, daß es als höheres Homologen des Tantals die Stelle im periodischen System einnimmt, die ihm nach den Verschiebungssätzen in der 5. Gruppe, und zwar in der letzten Reihe zwischen Thor und Uran, zukommt, wodurch auch sein chemischer Charakter festgelegt erscheint.

Ein besonderes Interesse wandte sich von Anfang an den Atomgewichten der Radioelemente zu, da diese Konstante hier nicht nur wie bei den anderen chemischen Elementen für alle chemischen Berechnungen als Grundlage dient, sondern auch für eine Reihe theoretischer Betrachtungen; ich erinnere nur, daß nach der Zerfallstheorie von Rutherford und Soddy das Atomgewicht eines Radioelements, das durch α -Strahlung entstanden ist, um 4 Einheiten weniger betragen muß, als das seiner Muttersubstanz, wenn nicht infolge des Energieverlustes auch noch andere Gewichtsdifferenzen auftreten.

Die experimentelle Probe, mit welcher Genauigkeit diese Subtraktion erfolgt, hat natürlich großes Interesse. Die Wichtigkeit experimenteller Untersuchungen im Gegensatz zu noch so gut begründet scheinenden theoretischen Erwägungen erhellt besonders aus der Geschichte der Atomgewichtsbestimmung des Radiums.

Aus der Zerfallstheorie ergibt sich, daß das Radium aus dem Uran nach Aussendung von 3 α -Teilchen — gleich 3 Heliumatomen — entsteht, woraus sich als wahrscheinlichster Atomgewichtswert für das Radium 226.5 ergab unter Zugrundelegung des damaligen internationalen Wertes für Uran U = 238.5. Die experimentellen Unter-

¹⁾ Hahn und Meitner, Phys. Ztschr. **14**, 752 [1913].

²⁾ Auer v. Welsbach, Wien. Ber. **119**, 1 [1910].

³⁾ v. Hevesy, Phys. Ztschr. **14**, 1206 [1913].

⁴⁾ Fajans und Göhring, Naturwissenschaften, **1**, 339 [1913]; Phys. Ztschr. **14**, 877 [1913].

⁵⁾ Hahn und Meitner, Phys. Ztschr. **14**, 758 [1913].

⁶⁾ Fleck, Phil. Mag. **26**, 528 [1913].

suchungen von M. Curie¹⁾) ergaben tatsächlich den Wert $\text{Ra} = 226.4$, der noch bestätigt wurde durch die Bestimmungen von Thorpe²⁾ und Whytlaw-Gray und Ramsay³⁾), der somit theoretisch und experimentell gut gesichert schien. Wurden theoretische Bedenken dagegen erhoben, so geschah das nur in der Richtung, daß man einen noch höheren Wert erwartet hätte. Es war nämlich eine weitere Annahme der Zerfallstheorie, daß aus Radium nach Aussendung von 5 α -Teilchen das Blei entsteht. Rechnen wir von dem gut gesicherten Atomgewicht des Bleies $\text{Pb} = 207.1$ zurück, so erhalten wir als wahrscheinlichsten Wert für Radium $\text{Ra} = 227.1$, müßten dann auch für Uran $\text{U} = 239.1$ erwarten, was nicht widersinnig erschien, denn tatsächlich konnten ja Zweifel an der Richtigkeit des internationalen Atomgewichts des Urans auftreten, da Richards⁴⁾), aus dessen Bestimmungen der internationale Wert abgeleitet wurde, seine diesbezügliche Untersuchung nicht als eine abschließende angesehen haben will.

Neue Atomgewichtsbestimmungen, nach modernen Methoden mit ausreichenden Mengen Material ausgeführt, ergaben als Mittelwerte langer Analysenserien für Radium $\text{Ra} = 226.0^5)$, für Uran $\text{U} = 238.2^6)$ und für Thorium $\text{Th} = 232.1^7)$. Auch das Atomgewicht des Bleies wurde in jüngster Zeit an mehreren Orten gleichzeitig revidiert und zu $\text{Pb} = 207.2^8)$ ermittelt.

Der niedrige Wert für Radium stimmte mit der Theorie natürlich gar nicht überein, namentlich nicht mit dem vom Blei zurückgerechneten Werte, und dies mag auch wenigstens zum Teil die Ursache gewesen sein, weshalb dieser Atomgewichtswert erst nach drei Jahren von der Internationalen Atomgewichtskommission angenommen wurde. Wie die Nichtübereinstimmung mit der Theorie zu erklären ist, werde ich erst nach Besprechung der Erscheinung der Isotopie erläutern können.

Alle übrigen 33 Radioelemente, ob sie nun lang- oder kurzlebig sind, d. h. ob sie in wägbaren oder unsichtbaren Mengen angesammelt

¹⁾ M. Curie, Le Radium, 4, 349 [1907]; C. r. 145, 422 [1907].

²⁾ Thorpe, Z. a. Ch. 58, 443 [1908].

³⁾ Whytlaw-Gray und Ramsay, Proc. Roy. Soc. London 86, A, 270 [1912]; Ztschr. f. phys. Ch. 80, 257 [1912].

⁴⁾ Richards und Merigold, Proc. Am. Acad. of Arts and Sc. 37, 305 [1902]; Z. a. Ch. 31, 235 [1902].

⁵⁾ Hönigschmid, M. 33, 253 [1912]; 34, 283 [1913].

⁶⁾ Hönigschmid, M. 36, 51 [1915].

⁷⁾ Hönigschmid u. St. Horovitz, M. 37, 305 [1916].

⁸⁾ Baxter und Thorvaldson, Am. Soc. 37, 1202 [1915]; Baxter und Grover, Am. Soc. 37, 1227 [1915]; Hönigschmid und St. Horovitz, M. 36, 355 [1915].

werden können, weisen als allgemeines Charakteristikum die Eigenschaft auf, daß sie anderen, längst bekannten Elementen oder den neu entdeckten, eben besprochenen Radioelementen in ihrem chemischen Verhalten so ähnlich sind, daß sie von ihnen nicht getrennt werden können.

Nehmen wir als Beispiel zunächst die beststudierten Fälle Thorium-Ionium und Radium-D-Blei.

Ionium, das direkte Vaterelement des Radiums, findet sich in Uranerzen, und zwar bei der chemischen Aufarbeitung derselben in der thorhaltigen Fraktion. Das aus Uranmineralien isolierte Thor ist immer ca. 100 000-mal aktiver als gewöhnliches Thor, und sein Prozentgehalt an Ionium muß in Anbetracht der relativ langen Lebensdauer dieses Elements ein beträchtlicher sein. Obwohl also angenommen werden kann, daß das Ionium in wägbaren Mengen vorhanden ist, sind dennoch alle Versuche, es von Thorium zu trennen, vergebens geblieben. Auer von Welsbach¹⁾, dem man doch reiche Erfahrung auf dem Gebiete der Trennung seltener Erden zugestehen muß, hat daran vergebens seine Kunst versucht; desgleichen auch Marckwald und Keetman²⁾. Diverse Fällungen, fraktionierte Krystallisationen verschiedener Salze oder fraktionierte Sublimation der Acetylacetone erlaubt nicht einmal eine Verschiebung der Mengenverhältnisse der beiden Elemente in den erhaltenen Fraktionen, was sich durch aktinometrische Messung ja leicht kontrollieren ließ. Die auffallendste Erscheinung war aber wohl die, daß trotz des vermuteten hohen Ioniumgehalts diese Thorpräparate das normale Thoriumspektrum zeigten ohne irgendeine fremde Linie, die dem Ionium zugeschrieben werden könnte, was unabhängig voneinander durch die Untersuchungen von Exner und Haschek³⁾, sowie Russell und Rossi⁴⁾ nachgewiesen wurde.

Noch vielseitiger ist der Fall des Radiums D und Blei untersucht. Das Blei aus Uranmineralien ist immer aktiv, wie zuerst Elster und Geitel⁵⁾, dann Hofmann und Strauß⁶⁾ nachwiesen, jedoch ist die Aktivität von wesentlich anderer Art als die des Thor-Ioniums; sie läßt sich nämlich durch verschiedene chemische Behandlungen vorüber-

¹⁾ Auer v. Welsbach, Wien. Ber. 119, IIa, 1042 [1910].

²⁾ Marckwald und Keetman, B. 41, 49 [1908]; Keetman, Jahrb. f. Rad. u. El. 6, 265 [1909].

³⁾ Exner und Haschek, Wien. Ber. 121, IIa, 1075 [1912].

⁴⁾ Russell und Rossi, Proc. Roy. Soc. 87, A, 478 [1912].

⁵⁾ Elster und Geitel, W. 69, 87 [1899].

⁶⁾ Hofmann und Strauß, B. 33, 3126 [1900]; 34, 8, 907, 3033, 3970 [1901].

gehend beseitigen, bildet sich aber immer wieder nach mit Konstanten, aus denen St. Meyer und E. v. Schweidler¹⁾ schließen konnten, daß die nachgebildeten Produkte identisch seien mit Ra E und Ra F, welche Stoffe als Zerfallsprodukte der Emanation bekannt und studiert waren. Diese Elemente entstehen bekanntlich aus dem Ra D, dem 4. Zerfallsprodukt der Emanation, und dieses Ra D ist offenbar bei den gewöhnlichen Abscheidungsmethoden des Bleies aus Pechblende niemals von diesem getrennt worden. Durch umfangreiche Untersuchungen an dem sogenannten Radioblei, die Fällungen, Reaktionen mit 4-wertigem Blei, Adsorptionen, Destillationen, Elektrolysen in wässriger Lösung und im Schmelzfluß, Diffusions- und Dialysierverfahren umfaßten, bewiesen Paneth und v. Hevesy²⁾, daß gegenwärtig nicht nur keine Trennung, sondern nicht einmal eine Anreicherung des Ra D möglich ist³⁾. Scheinbare Erfolge⁴⁾, über die früher berichtet worden war und die die Bedeutung der gleichzeitig mitgeteilten negativen Versuche, was die prinzipielle Frage betrifft, natürlich völlig illusorisch machten, sind wohl durch die Umständlichkeit der radioaktiven Messungen zu erklären, da hier ja nicht die elektroskopisch nicht nachweisbare Radioaktivität des RaD als Maß für die in den verschiedenen Fraktionen vorhandene Menge dieses Elements verwendet werden kann, sondern nur die Aktivität des nachgebildeten RaE resp. RaF, aber auch diese nicht zu einem beliebigen Zeitpunkte, sondern erst nach Erreichung des radioaktiven Gleichgewichts.

Interessant ist auch der Fall der beiden hochradioaktiven Elemente Radium und Mesothorium, letzteres bekanntlich von O. Hahn⁵⁾ 1907 entdeckt, die durch ihre radioaktiven Eigenschaften leicht zu unterscheiden sind, jedoch in ihrem chemischen Verhalten derart weitgehende Ähnlichkeit zeigen, daß durch verschiedene Fällungen oder Krystallisationen keine Verschiebung im gegenseitigen Mengenverhältnis möglich ist⁶⁾. Wohl ist es möglich, jedes einzelne frei von dem anderen zu erhalten, jedoch nur, wenn Radium aus thorfreiem

¹⁾ St. Meyer und v. Schweidler, Wien. Ber. 114, 389, 1195 [1905]; 115, 63, 697 [1906].

²⁾ Paneth und v. Hevesy, Wien. Ber. 122, 993 [1913]; M. 34, 1393 [1913].

³⁾ Die Erfolglosigkeit speziell der Grignardschen Reaktion, die früher als Trennungsmethode angegeben worden war, bewies C. Staehling. Negative Versuche — aber auch beschriebene oder für möglich gehaltene positive — findet man weiter bei B. Szilard, Le Radium 5, 1 [1908], und Herchfinkel, Le Radium 7, 198 [1910].

⁴⁾ Hofmann und Wölfl, B. 40, 2425 [1907].

⁵⁾ Hahn, B. 40, 1462, 3304 [1907].

⁶⁾ Marckwald, B. 43, 3420 [1910]; Soddy, Am. Soc. 99, 72 [1911].

Uranmaterial oder Mesothor aus uranfreien, genügend alten Thorium-präparaten abgeschieden wird. Gut studiert ist auch die Untrennbarkeit von Radiothorium und Thorium durch Boltwood¹⁾, sowie McCoy und Rossi²⁾ und die des Urans X und Thorium durch Keetman³⁾ und besonders Fleck⁴⁾.

Weiter hat dann namentlich Fleck⁵⁾, der Assistent Soddy's, auf dessen Veranlassung systematisch zahlreiche Radioelemente in dieser Hinsicht untersucht und in vielen der studierten Fälle zeigen können, daß das Radioelement von diesem oder jenem bereits bekannten Element untrennbar sei, ihm also im chemischen Verhalten so nahe stehe, daß man beide als ein und dasselbe chemische Individuum zu betrachten berechtigt ist. Auch Fajans und Beer⁶⁾, sowie Metzener⁷⁾ haben die Zahl derartiger untrennbarer Elementgruppen vermehrt. Gleichwohl muß zugegeben werden, daß die völlige Aussichtslosigkeit aller chemischen Trennungsversuche nur in den oben besprochenen Fällen Thorium-Jonium und Ra-D-Blei als bewiesen gelten kann, während andere Untersuchungen, die gewiß sehr viel zur Erweiterung unserer Erkenntnis der chemischen Natur der Radioelemente beigetragen haben, doch nicht so eingehend sind, daß man in ihnen einen Beweis für die absolute Untrennbarkeit erblicken könnte. Nachdem Svedberg und Strömholt⁸⁾ Thorium X, Aktinium X und Radium auf Grund ihrer Krystallisationsversuche als untrennbar erklärt und ihnen die gleiche Stelle im periodischen System zugewiesen hatten, hat Soddy dann als Resultat seiner Untersuchung des Mesothoriums I und Radiums das prinzipiell Neuartige der Erscheinung der Untrennbarkeit mit den Worten »chemisch praktisch identisch« als erster scharf formuliert und diese Auffassung in seiner »Chemie der Radioelemente« konsequent durchgeführt.

Diese Feststellung der absoluten chemischen Gleichheit einzelner Radioelemente mit anderen teils aktiven, teils inaktiven Elementen wies auch den Weg, auf welche Weise die neuentdeckten Radioelemente im natürlichen System einzurordnen sind. Da dieses die Beziehungen zwischen den chemischen Charakteren ausdrücken soll, ist es klar, daß chemisch nicht unterscheidbare Elemente auf ein und

¹⁾ Boltwood, Am. 24, 99 [1907].

²⁾ McCoy und Rossi, Am. Soc. 29, 1709 [1907].

³⁾ Keetman, Jahrb. f. Rad. u. El. 6, 265 [1909].

⁴⁾ Fleck, Am. Soc. 103, 381 u. 1052 [1913] u. Chem. N. 108, 175 [1913].

⁵⁾ Fleck, Am. Soc. 103, 381 u. 1052 [1913].

⁶⁾ Fajans und Beer, Naturwissenschaften, 1, 338 [1913].

⁷⁾ Metzener, B. 46, 979 [1913].

⁸⁾ Svedberg und Strömholt, Z. a. Ch. 61, 338; 63, 197 [1909].

demselben Platz eingereiht werden müssen, ein Prinzip, das zuerst Strömholt und Svedberg¹⁾, allgemeiner dann Russell²⁾, Fajans³⁾ und Soddy⁴⁾ durchgeführt haben (Fig. 4). Eine solche Gruppe von Elementen, die ein und denselben Platz besetzen, nennt Fajans eine Plejade, Soddy⁵⁾ bezeichnet die einzelnen Elemente derselben als Isotope und die Erscheinung allgemein als Isotopie. Solche Isotope unterscheiden sich außer durch ihren radioaktiven Charakter auch noch oft, wie sich aus der Zerfallstheorie berechnen lässt, recht wesentlich durch ihr Atomgewicht voneinander.

	0	I	II	III	IV	V	VI
Reihe 11		Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
				Ac D	Ra G	Ra E	Ac C
				Th D	Ac E	Ac C	Th C
				Ra C'	Th E	Th C	Ra C'
					Ra D	Ra C	Ac A
					Ac B		Th A
					Th B		Ra A
					Ra B		
Reihe 12	Ra-Em		Ra	Ac	Th	UX ₂	U ₁
	Th-Em			Ac X	M Th ₂	Rd Ac	
	Ae-Em			Th X		Rd Th	U _{II}
				M Th ₁		Io	
						UX ₁	

Figur 4.

Schon in seinem Buch über die Chemie der Radioelemente aus dem Jahre 1911 vermutete Soddy einen einfachen Zusammenhang zwischen der Stellung, welche Mutter- und Tochterelement im periodischen System einnehmen, und der Frage, ob das Tochterelement durch α -Strahlung oder β -Strahlung entstanden ist. So wies er auf verschiedene Fälle hin, wo nach Aussendung eines α -Teilchens das entstandene Radioelement um zwei Plätze im periodischen System tiefer steht als das Mutterelement. Zwei Jahre später vermutete

¹⁾ Svedberg und Strömholt, l. c.

²⁾ Russell, Chem. N. 107, 49 [1913].

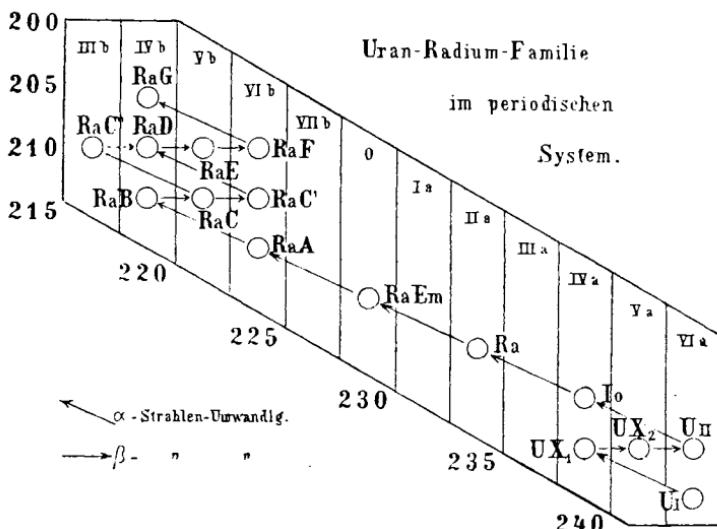
³⁾ Fajans, Phys. Ztschr. 14, 181, 186 [1913]; B. 46, 422 [1913].

⁴⁾ Soddy, Chem. N. 107, 97 [1913]; Jahrb. f. Rad. u. El. 10, 188 [1913].

⁵⁾ Soddy, Chemie d. Radioelemente, II. T., 1914.

Russell¹⁾, sowie auch v. Hevesy²⁾, daß die Aussendung von β -Strahlen in umgekehrter Richtung wirke wie die der α -Strahlen, und kurz darauf formulierten Fajans³⁾ sowie Soddy⁴⁾ jene Verschiebungssätze, welche heute als allgemein gültig angesehen und durch sämtliche vorliegenden Beobachtungen im Zusammenhange mit dem Rutherford'schen Atommodell gestützt werden.

Diese Verschiebungssätze besagen in der Formulierung Soddy's, daß die Ausstoßung eines α -Teilchens die Verschiebung der Stellung des Elements im periodischen System um zwei Plätze in der Richtung abnehmender Masse zur Folge hat, so daß das Produkt nicht in der nächsten Familie liegt, sondern in der übernächsten, während bei β -Strahlen-Umwandlungen das Element seine Stellung im System um einen Platz in entgegengesetzter Richtung verändert, wie bei der α -Strahlen-Umwandlung, so daß eine Folge von drei Umwandlungen in beliebiger Reihenfolge, von denen zwei von der Ausstoßung eines β -Teilchens begleitet sind und eine von jener eines α -Teilchens, dafin führen müßt, daß das Produkt wieder an den Platz zurückkehrt, den sein Vorfahr innegehabt hat. (Fig. 5.)



Figur 5.

Sendet ein Radioelement α - und β -Strahlen aus, so ist gleichfalls im Zusammenhange mit den Verschiebungssätzen das durch α -Strahlung

¹⁾ Russell, l. c.

²⁾ v. Hevesy, Phys. Ztschr. 14, 49 [1913].

³⁾ Fajans, l. c.

⁴⁾ Soddy, l. c.

entstandene Zweigprodukt um 2 Plätze im System herabgesetzt und das durch β -Strahlung entstandene um 1 Platz hinaufgesetzt.

Eine besonders schöne Bestätigung der Theorie der Verschiebungssätze liegt darin, daß Russell, sowie Fajans und Soddy die Existenz eines Zwischenproduktes zwischen UX und UII, das sogenannte UX₂ voraussagten, dem die Stelle eines Homologen des Tantals zukommen müßte. Dieses Element wurde tatsächlich von Fajans und Göhring¹⁾ entdeckt; es ist das schon oben besprochene Brevium.

Es ist offensichtlich, daß mit der Isotopie ein Begriff eingeführt wird, den der Chemiker bisher nicht kannte und den er auch nicht ohne weiteres zu akzeptieren geneigt war. Bedeutet es doch, daß zwei oder mehrere Elemente, die im Atomgewichte verschieden sind, in chemischer Beziehung und ihren physikalischen Eigenschaften, soweit dieselben nicht direkt von der Masse abhängen, geradezu identisch sind, so daß sie mit einander gemischt nicht mehr getrennt werden können und nicht einmal im Spektrum Unterschiede aufweisen. Damit wird das Atomgewicht als charakteristische Konstante, die den chemischen und physikalischen Charakter eines Elementes bestimmt, ganz ausgeschaltet, was natürlich einen großen Gegensatz zu den bisherigen Glaubenssätzen des Chemikers bedeutet.

Bevor also der Chemiker geneigt sein wird, den Begriff der Isotopie samt dieser Folgerung zu akzeptieren, wird er direktere Beweise verlangen, als jene es sind, auf Grund deren die Theorie aufgebaut wurde, und das ist lediglich der bis zur höchsten erreichbaren Grenze geführte Beweis für die Untrennbarkeit von Elementen mit unbekannten — genauer gesagt nicht experimentell bestimmten — Atomgewichten.

Das Hauptargument, welches man gegen die Isotopie anführen kann, ist der Hinweis darauf, daß alle bisherigen chemischen Erfahrungen dafür sprechen, daß Elemente, welche verschiedene Atomgewichte besitzen, auch solche Unterschiede in ihrem chemischen Verhalten zeigen müssen, auf welche sich Trennungsmethoden gründen lassen. Als Beispiel werden da immer die seltenen Erden herangezogen, deren Trennung sich oft schier unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstellen. Demgegenüber ist zu erwähnen, daß bei Isotopen die Ähnlichkeit doch ganz anderer Art ist, denn wenn auch die Reindarstellung, d. h. qualitative Trennung seltener Erden, zu den schwierigsten Problemen der analytischen Chemie gehört, so ist eine partielle Trennung doch unschwer zu erreichen, während im Gegensatze hierzu auch

¹⁾ Fajans und Göhring: Naturwissenschaften, 1, 339 [1913]; Phys. Ztschr. 14, 877 [1913].

nur eine Verschiebung der Mengenverhältnisse in einem Isotopenge-misch bisher niemals gelungen ist, obwohl gerade hier mittels akti-nometrischer Methoden auch der leiseste Erfolg in dieser Richtung un-schwer konstatierbar ist.

Gibt man auch die Tatsache der Untrennbarkeit zu, so bleibt noch immer der Zweifel an der Verschiedenheit der Atomgewichte der Isotope möglich. Sind aber die Atomgewichte gleich, dann besteht nur in den radioaktiven Eigenschaften eine Verschiedenheit, während man es ansonsten mit ein und demselben Element zu tun hat. Damit wäre die Frage für den Chemiker erledigt, denn der radioaktiven Eigenschaften der von ihm untersuchten Elemente wird er bei seinen Arbeiten nicht gewahr, und es würde ihm vielleicht nicht widersinnig erscheinen, daß in ein und demselben Element ein Teil der Atome aktiv ist und der andere nicht, da sich dafür schließlich auch eine ähnliche Erklärung finden könnte, wie sie die Spiegelbild-Isomerie für optisch-aktive Substanzen geboten hat.

Auch dieser Einwand muß fallen, wenn der Nachweis gelingt, daß chemisch untrennbares Element, deren Isotopie sich aus ihrer Genesis auf Grund der Verschiebungssätze voraussagen läßt, tatsäch-lich verschiedene Atomgewichte besitzen. Die Atomgewichte waren nur auf Grund der Zerfallstheorie berechnet, beruhten also auf bloßer Annahme, deren Richtigkeit erst zu beweisen war. Betrachten wir z. B. den beststudierten Fall Radium-D-Blei, so kennen wir wohl das Atomgewicht des Bleis auf Grund zuverlässiger experimenteller Unter-suchungen, vermögen aber das des Radium D nur aus der Theorie zu 210 zu erschließen, da dieses, auch wenn man es aus der Emanation in reinem Zustande gewinnt, niemals in wägbaren Mengen zu fassen sein wird.

Es eignen sich offenbar für die experimentelle Nachprüfung dieser Frage nur jene Fälle, in welchen das isotope Radioelement langlebig genug ist, um sich in wägbarer Menge anzusammeln zu können. Wir kennen zwei derartige Fälle. Der erste betrifft das Ionium. Aus der Theorie läßt sich sein Atomgewicht zu ca. 230 berechnen. Infolge seiner relativ langen Lebensdauer muß es sich in primären Uranmine-ralien in beträchtlichen Mengen ansammeln, die etwa vierzigmal so groß sind, als die des gleichzeitig vorhandenen Radiums. Nun ist das Ionium als Isotop des Thoriums von diesem untrennbar, und da andererseits alle Uranerze seltene Erden und somit auch Thorium wenig-stens zu einigen Zehnteln Prozent enthalten, wird man das Ionium stets nur als Gemisch mit Thorium abscheiden können. Eine direkte Atom-gewichtsbestimmung des Ioniums selbst wird also niemals möglich sein, wohl aber wird das aus Uranerz isolierte Thorium ein niedrigeres

Atomgewicht besitzen müssen, als gewöhnliches Monazit-Thor vom Atomgewicht 232.1, wofern die Menge des vorhandenen Ioniums genügend groß ist, um eine meßbare Atomgewichts-Depression zu bewirken. Da nun tatsächlich der Thoriumgehalt der Pechblende von St. Joachimsthal minimal ist, so daß in 10 Tonnen der Rückstände kaum mehr als ca. 500 g Thoroxyd vorhanden sein dürften, andererseits die mittlere Lebensdauer des Ioniums, deren direkte Bestimmung nur schwer durchführbar erscheint, nicht weniger als 100 000 Jahre betragen dürfte, sollten ca. 20 % dieses Thoriums tatsächlich Ionium sein und damit auch die dadurch bewirkte Atomgewichterniedrigung in den Bereich der Meßbarkeit rücken. Tatsächlich zeigten nun Atomgewichtsbestimmungen, ausgeführt durch die Analyse des Thoriumbromids, welche die bis jetzt höchsterreichbare Genauigkeit garantiert, daß Thorium, welches aus Uranerz isoliert worden ist, und das auf Grund genauer spektroskopischer Untersuchung als völlig reines, d. h. von allen fremden Elementen freies Thorium erscheint, das Atomgewicht $I = 231.5^1)$ besitzt gegenüber gewöhnlichem Thor, für welches nach der gleichen Methode der Wert $Th = 232.1^2)$ ermittelt wurde. Wir haben es hier also mit zwei reinen Proben eines chemischen Elementes zu tun, die sich weder chemisch noch spektroskopisch, sondern lediglich durch ihre Provenienz unterscheiden, die aber dennoch ein verschiedenes Atomgewicht besitzen, allerdings auch in ihrem radioaktiven Verhalten auffallend große Unterschiede aufweisen, denn das Thorium aus Uranerz ist etwa 100 000-mal so stark aktiv, als das Monazithor, und überdies zeigt sein wasserfreies Bromid die Eigenschaft, im Dunklen ebenso stark zu leuchten wie etwa Radiumbromid.

Noch überzeugender erscheinen in dieser Hinsicht die Ergebnisse der Untersuchung des Isotopenpaars Blei-Radium-G. Während man in den ersten Jahren der radioaktiven Forschung allgemein annahm, daß Blei das letzte Zerfallsprodukt der Uran-Radium-Familie sei, welche Annahme man aus der von Boltwood³⁾ festgestellten auffälligen Tatsache ableitete, daß in primären Uranmineralien das Verhältnis von Blei zu Uran mit dem geologischen Alter des Minerals wächst, bei gleichem Alter aber in verschiedenen Mineralien immer konstant gefunden wird, schloß zuerst Russell⁴⁾ aus der Verschiedenheit des

¹⁾ Höninghschmid und St. Horovitz, Z. El. Ch. **22**, 21 [1916]; M. **37**, 335 [1916].

²⁾ Höninghschmid und St. Horovitz, Z. El. Ch. **22**, 21 [1916]; M. **37**, 305 [1916].

³⁾ Boltwood, Am. (Sill. Journ.) **22**, 537 [1906]; **24**, 370 [1907]; vergl. auch Holmes, Proc. Roy. Soc. A. **85**, 248 [1911].

⁴⁾ Russell [1912] zitiert bei Soddy, Jahrb. f. Rad. u. El. **10**, 197 [1913].

für das Endprodukt berechneten Atomgewichts von dem des Bleis, daß RaG nicht identisch mit gewöhnlichem Blei, sondern ein Isotop desselben sei. Auf Grund der Zerfallstheorie ließ sich für dieses RaG das Atomgewicht 206.0 berechnen, wenn man als Ausgangspunkt der Rechnung das Atomgewicht des Radiums zu 226.0 wählt.

Reines RaG konnte man nur in sehr reinen krystallisierten Uranerzen erwarten, während anzunehmen war, daß Pechblende neben ihren zahlreichen Verunreinigungen auch gewöhnliches Blei enthalte, so daß aus ihr nur das untrennbare Isotopengemisch von RaG und Pb isoliert werden kann. Bei der Atomgewichtsbestimmung konnte also nur ein mittleres Atomgewicht erwartet werden. Tatsächlich zeigten verschiedene gleichzeitig in Amerika und auf diesem Kontinent ausgeführte Bestimmungen¹⁾, daß das aus Uranpechblende isolierte Blei Atomgewichte von 206.4 bis 206.7 besitze, Werte, die beträchtlich niedriger liegen als das Atomgewicht des gewöhnlichen Bleis zu Pb = 207.2. Wenn somit die Tatsache der erwarteten Atomgewichts-Depression durch diese Untersuchungen erwiesen erschien, so führte die Aufarbeitung sehr reiner krystallisierter Uranerze, die bis zu 9.5 % Pb enthalten, zu wahrscheinlich reinem RaG, denn dieses Blei besaß das Atomgewicht 206.0²⁾, wie es von der Theorie für RaG gefordert wird.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in mehrfacher Hinsicht für den Chemiker interessant. Sie bieten zunächst eine neue Stütze für die Untrennbarkeit der Isotope, denn es ist natürlich, daß die zu untersuchenden Bleipräparate stets nach den besten bekannten Methoden gereinigt wurden, welche dem Chemiker die Garantie bieten mußten, daß er es mit absolut reinem Blei zu tun habe. Dafür sprach ja auch die Untersuchung des Spektrums, die nicht den geringsten spektralen Unterschied zwischen den beiden Bleisorten mit den Atomgewichten 206.0 und 207.2 erkennen ließ.

Über die Tatsache, daß dennoch trotz anscheinend erwiesener chemischer Identität die großen konstatierten Unterschiede im Atomgewichte bestehen, kommt man nicht hinweg, sieht sich vielmehr zu der Schlußfolgerung gezwungen, daß wenigstens einzelne chemische Elemente je nach ihrer Herkunft verschiedene Atomgewichte besitzen können.

¹⁾ Richards und Lembert, Am. Soc. 36, 1329 [1914]; C. r. 159, 248 [1914]. Höngschmid und St. Horovitz, Z. El. Ch. 20, 319 [1914]; M. 35, 1557 [1914]; C. r. 158, 1797 [1914.] Maurice Curie, C. r. 158, 1676 [1914].

²⁾ Höngschmid und St. Horovitz, M. 36, 355 [1915].

So überraschend auch die Konstatierung dieser Tatsache erscheinen mag, so ist der zugrunde liegende Gedanke keineswegs neu und bestand auch schon vor Einführung des Begriffs der Isotopie. Richards¹⁾ hat wiederholt bei seinen Atomgewichtsbestimmungen auch darüber Untersuchungen angestellt, ob die Atomgewichte der studierten Elemente von dem Fundorte und der natürlichen Verbindungsform unabhängig seien, allerdings mit negativem Resultat.

Man wird also bei genauen quantitativen Blei- und Thorium-bestimmungen berücksichtigen müssen, daß diese beiden Elemente verschiedene Atomgewichte besitzen können, während der qualitativ arbeitende Chemiker nur ein Element Blei und ebenso nur ein Element Thor konstatieren kann.

Fragt man nach den Grenzen der Isotopie, d. h. bis zu welchem Grade die chemische und physikalische Gleichheit geht, so läßt sich dies auf Grund der Erfahrung und theoretischen Betrachtung ziemlich scharf angeben. Beim qualitativ-chemischen Analysengang ist nicht der geringste Unterschied zu konstatieren, für die Elementar-Analyse sind beide unbedingt dasselbe Element, auch die Spektren von Isotopen sind innerhalb der bis jetzt erreichten Genauigkeit nicht zu unterscheiden. Ihre Atomgewichte sind wie besprochen verschieden. Richards²⁾ hat nun nachgewiesen, daß die spezifischen Gewichte im gleichen Verhältnis stehen wie die Atomgewichte und somit die Atomvolumina gleich sind. Die Radien isotoper Elemente sind also gleich groß, und wir müssen annehmen, daß gleiche Volumina unter gleichen Bedingungen die gleiche Anzahl isotoper Atome enthalten. Die Überzeugung von der Richtigkeit dieser, damals noch nicht bewiesenen Annahme gab Soddy³⁾ die Möglichkeit, eine indirekte Atomgewichtsbestimmung des »Thoriumbleis« auszuführen, indem er einfach das spezifische Gewicht des metallischen Bleis aus Thormineralien verglich mit einer in genau gleicher Weise hergestellten Probe gewöhnlichen Bleies. Dabei erhielt er entsprechend der Theorie ein höheres Atomgewicht, nämlich 207.6. Nach den Bestimmungen von Fajans und Lembert⁴⁾ ist auch, wie bei der Gleichheit der Atom-Radien zu erwarten, die molare Löslichkeit isotoper Salze gleich, und auch dies bietet prinzipiell eine Methode zur indirekten Atomgewichtsbestimmung. Gesättigte Lösungen sind also äquimolekular, wenn sie auch naturgemäß verschiedene Gewichtsmengen der Salze enthalten.

¹⁾ Richards und Lembert, Z. a. Ch. 88, 449 [1914].

²⁾ Richards und Wadsworth, Am. Soc. 38, 221 [1916].

³⁾ Soddy und Hyman, Soc. 105, 1402 [1914]; Nature 94, 615 [1915].

⁴⁾ Fajans und Lembert, Z. a. Ch. 95, 297 [1916].

Für Gemische von Isotopen hat man bei allen Rechnungen das scheinbare mittlere Atomgewicht einzusetzen, das Gemisch verhält sich völlig wie ein einheitliches Element von diesem Atomgewicht.

Interessant ist aber auch der Fall, wenn Isotope nicht gleichmäßig gemischt sind, sondern die eine Phase das eine, die andere Phase das zweite Isotop enthält. Sehr übersichtlich und darum auch ein neuer starker Beweis für die vollständige Vertretbarkeit der isotopen Atome ist die von v. Hevesy und Paneth¹⁾ gewählte Versuchsordnung, bei der direkt das Elektrodenpotential eines Elements gegen die Lösung seines Isotops gemessen wird. Der Versuch wurde zunächst bei Radium-D-Dioxyl ausgeführt, das für diese Arbeit zum ersten Male in sichtbarer Menge bleifrei aus Emanation gewonnen wurde, und später mit dem inzwischen isolierten Radium-G-Dioxyl²⁾ in bequemerer und genauerer Weise wiederholt. Das Resultat war, daß das Potential gegen die Lösung des Isotops vollständig definiert ist und genau denselben Wert besitzt, wie gegen eine Lösung, die die eigenen Ionen enthält. Daraus ergibt sich auch die vollständige Gleichheit der Isotope in elektrochemischer Beziehung. In der Nernstschen Formel für das Elektrodenpotential ist als Konzentration der Ionen also auch im Falle unvollständiger Mischung einfach die Summe der isotopen Ionen einzusetzen, und dieselbe einfache Schreibweise ist dann auch für das Massenwirkungsgesetz zulässig.

Verschiedenheiten im Verhalten der Isotope werden sich, abgesehen von radioaktiven Differenzen, immer dort zeigen, wo die Masse in Frage kommt, also außer in jenen Fällen, wo der Unterschied direkt mit der Wage konstatierbar ist, wie beim Atomgewicht und spezifischen Gewicht, immer dort, wo sich ein Einfluß der Masse auf irgendwelche Eigenschaften erwarten läßt. Bei den chemischen Eigenschaften ist dies, wie die praktischen Erfahrungen und die atomtheoretischen Erwägungen von Rutherford³⁾, Bohr⁴⁾, Lindemann⁵⁾, Fajans⁶⁾ u. a. zeigen, nur in sehr geringem, vorläufig nicht konstatierbarem Maße der Fall, im ultraroten Spektrum aber, welches

¹⁾ v. Hevesy und Paneth, Phys. Ztschr. 15, 797 [1914]; B. 47, 2784 [1914]; M. 36, 75 [1915].

²⁾ v. Hevesy und Paneth, M. 36, 795 [1915]; vergl. auch Fajans, Phys. Ztschr. 15, 935 [1914]; 17, 1 [1916], sowie v. Hevesy und Paneth, ebenda 16, 45 [1915]; 17, 4 [1916].

³⁾ Rutherford, Phil. Mag. 21, 669 [1911]; 27, 488 [1914].

⁴⁾ Bohr, Phil. Mag. 26, 1, 467, 857 [1913]; 27, 506 [1914]; 30, 394 [1915].

⁵⁾ Lindemann, Nature 95, 7 [1915].

⁶⁾ Fajans, Elster-Geitel-Festschrift, S. 648 [1915].

von den Schwingungen des Kerns abhängt, ist es nicht aussichtslos, nach solchen Unterschieden zu suchen. Unterschiede der Masse scheinen auch die einzige Handhabe zu bieten, um das zu bewirken, wozu der Analytiker wegen Gleichheit der chemischen Eigenschaften nicht imstande ist, nämlich die Trennung eines Isotopengemisches auszuführen. Diffusion und Zentrifugieren unter geeigneten Bedingungen muß theoretisch eine Scheidung bis zu einem gewissen Grade ermöglichen, doch ist es bisher wegen der Kleinheit des Effektes in keinem einzigen Falle gelungen, einen Erfolg mit Sicherheit zu konstatieren.

Seit der Entdeckung der Isotopie und endgültigen Einreihung der Radioelemente in das periodische System auf Grund der Verschiebungssätze erscheint auch der chemische Charakter aller 40 Radioelemente vollständig definiert. Dadurch wird das Arbeiten mit diesen Elementen in vielen Fällen wesentlich erleichtert, da sie durch jene Reaktionen abscheidbar sein werden, welche für ihre bekannten Isotope gelten. Eine Schwierigkeit bleibt aber bestehen, nämlich jene, die bewirkt wird durch die verschwindend kleinen Mengen, mit welchen man es im Falle der Radioelemente gewöhnlich zu tun hat. Alle chemischen Reaktionen, die der analytische Chemiker selbst bei der Mikroanalyse anwendet, arbeiten immer mit wägbaren Substanzmengen, und es ist von vornherein sehr fraglich, ob sie noch Anwendung finden können bei den so großen Verdünnungen, in welchen die Radioelemente für gewöhnlich vorliegen. Wir wissen ja heute so gut wie nichts über das Verhalten der gewöhnlichen Elemente in so extrem verdünnten Lösungen, vielmehr bieten, wie noch zu zeigen sein wird, die Radioelemente wegen ihrer leichten Nachweisbarkeit ein sehr brauchbares Hilfsmittel zum Studium chemischer Reaktionen in extremsten Verdünnungen. Ein Überblick über das Verhalten der Radioelemente wird wesentlich erleichtert, wenn man, wie es Paneth¹⁾ getan, 3 prinzipiell verschiedene Fälle unterscheidet.

1. Das Radioelement ist in wägbarer Menge vorhanden.

Die gewöhnlichen chemischen Methoden sind ohne weiteres anwendbar, da ja für die chemischen Reaktionen nur die jeweilig stabilen Atome in Betracht kommen. Der radioaktiven Eigenschaften wird man bei diesen langlebigen Elementen bei chemischen Arbeiten nicht gewahr, wie der Fall des Urans und Thoriums zeigt, die beide bekannt und studiert waren, lange bevor man ihre Radioaktivität entdeckte, durch welche das chemische Verhalten dieser Elemente in keiner Weise beeinflußt wird. Auch das Radium selbst wäre hier zu erwähnen, das trotz seiner starken Aktivität seiner chemischen Natur

¹⁾ Paneth, Jahrb. f. Rad. u. El. 11, 451 [1915].

nach einfach als Erdalkalimetall ohne besonders interessante chemische Eigenschaften erscheint.

2. Das radioaktive Element ist in unwägbarer, ein Isotop desselben in wägbarer Menge vorhanden.

Dieser Fall reduziert sich praktisch auf den ersten, da in dem Isotopengemisch chemisch betrachtet ein und dasselbe Element vorliegt. Durch alle Reaktionen, welche für das Isotop gelten, wird auch das unwägbare Radioelement gemeinsam mit diesem abgeschieden und zwar in dem ursprünglichen Mengenverhältnis.

3. Weder das Radioelement noch ein Isotop desselben sind in wägbarer Menge vorhanden.

Hier können nur spezielle Methoden zum Ziele führen. Ich sehe ab von den rein physikalischen Methoden des Sammelns durch Rückstoß auf einem negativ geladenen Draht und beschränke mich lediglich auf die rein analytisch-chemischen Reaktionen.

Welches Trennungsverfahren man anwenden wird, hängt von dem Zwecke der Untersuchung ab. Handelt es sich bloß um eine möglichst vollständige Entfernung des Radioelements, so wird man am einfachsten ein Isotop in zureichender Menge hinzusetzen und eine quantitative Abscheidung bewirken. Wir führen damit von dem 3. Fall auf den 2. zurück; ein großer Nachteil besteht aber darin, daß das Radioelement dann nie mehr in konzentrierter Form gewonnen werden kann.

Will man das Radioelement in reinem Zustande abscheiden, so ist es notwendig, kein Isotop, sondern nur ein chemisch ähnliches Element zuzusetzen, von dem es wieder getrennt werden kann. So pflegt man z. B. Radiothor nicht mit dem ihm isotopen Thorium, sondern durch eine Eisenhydroxyd-Fällung abzuscheiden.

Welche Reagenzien zum Mitreißen von Radioelementen durch Niederschläge bekannter Elemente geeignet sind, ist zunächst von Fajans und Beer¹⁾ studiert worden. Sie stellten den Satz auf, »daß ein Radioelement mit einem Niederschlage eines gewöhnlichen Elementes dann ausfällt, wenn dieses unter Bedingungen gefällt wird, unter welchen das betreffende Radioelement ausfallen würde, wenn es in wägbaren Quantitäten zugegen wäre.« Die theoretische Erklärung dieser Regel begegnet Schwierigkeiten. Es kann sich ja nicht um eine einfache chemische Ausfällung handeln, da infolge der minimalen Konzentration des Radioelementes das Löslichkeitsprodukt niemals erreicht wird.

¹⁾ Fajans und Beer, B. 46, 3486 [1913].

Aufklärung über die hier wirksamen Kräfte brachten Adsorptionsversuche, die von Horovitz und Paneth¹⁾ angestellt wurden. Für die Adsorbierung von Radioelementen fanden sie die Regel, daß Salze jene Radioelemente gut absorbieren, deren Verbindung mit dem Anion des Adsorbens in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist. Paneth²⁾ wies darauf hin, daß diese Gesetzmäßigkeit am besten durch die Annahme erklärt werden kann, daß dem anionischen und kathodischen Bestandteil des adsorbierenden Salzes auch im festen Zustande getrennte Valenzen zukommen und die Schwerlöslichkeit des Niederschlages auf das feste Zusammenhalten der Valenzen zurückzuführen ist. Daraus folgt, daß bei Fällungsreaktionen das Radioelement immer von den Anionen im eben erzeugten Niederschlag festgehalten werden muß, wenn die analoge Verbindung des Radioelements schwer löslich ist, ohne daß Isomorphie notwendig wäre.

Diese Anschaungen fanden eine Bestätigung durch die Versuche von Fajans und Richter³⁾, welche daraufhin die von Fajans und Beer aufgestellte Fällungsregel neu formulierten, um zum Ausdrucke zu bringen, daß es tatsächlich nicht auf die Anionen in der Lösung, sondern auf das Anion des Niederschlages ankommt: »Ein Radioelement wird in umso höherem Maße von einem schwer löslichen Niederschlag mitgefällt, je weniger löslich seine Verbindung mit dem negativen Bestandteil des Niederschlages ist.«

Ähnlich wie bei den chemischen Untersuchungen hat sich auch bei den elektrochemischen, die vornehmlich durch v. Hevesy und seine Mitarbeiter gefördert wurden, ergeben, daß für die unendlich geringen Konzentrationen der Radioelemente ganz bestimmte Gesetzmäßigkeiten gelten. Die Abscheidung ist vom Elektrodenpotential abhängig⁴⁾; es läßt sich eine gut definierte Zersetzungsspannung feststellen, die gegen die Zersetzungsspannung in normaler Konzentration etwa um jenen Betrag verschoben ist, der sich nach der Nernstschen Formel berechnen läßt⁵⁾, und umgekehrt kann man darum auch erwarten, daß man nach der Nernstschen Formel das Normalpotential eines Radioelements berechnen kann, wenn man seine Abscheidung in extrem verdünnter Lösung bestimmt hat. So ergab die Untersuchung des

¹⁾ Horovitz und Paneth, Wien. Ber. 123, 1819 [1914]; Ztschr. f. phys. Ch. 89, 513 [1915].

²⁾ Paneth, M. 36, 303 [1915]; Phys. Ztschr. 15, 924 [1914].

³⁾ Fajans und Richter, B. 48, 700 [1915].

⁴⁾ v. Hevesy, Phil. Mag. 23, 628 [1912]; Phys. Ztschr. 13, 715 [1912]; Z. El. Ch. 18, 546 [1912], sowie Paneth und Hevesy, M. 34, 1593 [1913].

⁵⁾ v. Hevesy und Paneth, M. 36, 75 [1915]; Phys. Ztschr. 15, 797 [1914].

für Polonium¹⁾ erhaltenen Abscheidungspotentials, daß sein Normalpotential nahe dem des Silbers liegen muß, und es sei erwähnt, daß elektrochemische Abscheidungsversuche auch an der Anode eine sprunghafte Zunahme der Poloniumabscheidung bei einem bestimmten Potential erkennen ließen, was sich am besten durch die Existenz eines Polonium-Superoxyds erklären läßt. Die elektrochemischen Methoden wurden auch mit bestem Erfolge von Lise Meitner²⁾ verwendet, als es sich darum handelte, zum Zwecke physikalischer Untersuchungen radioaktive Substanzen in reinstem Zustand auf kleine Flächen zu konzentrieren.

Ein beliebtes Mittel zur Trennung der kurzlebigen Radioelemente bildete seit jeher die Destillation und Verdampfung derselben, z. B. Erhitzen des mit induzierter Aktivität bedeckten Platinbleches auf eine bestimmte Temperatur. Wie die Untersuchungen von Russell³⁾, Schrader⁴⁾, Eva Ramstedt⁵⁾, Hahn und Meitner⁶⁾ zeigen, lassen sich die B- und C-Produkte voneinander trennen, während namentlich der von Loria⁷⁾ aufgenommene charakteristische Verlauf der Verdampfungskurven zeigt, daß die Isotope auch in dieser Beziehung sich völlig gleich verhalten, somit auch ihre Trennung durch eine einfache Destillation nicht aussichtsreich erscheint.

Eine originelle Methode, reine C-Produkte herzustellen, hat kürzlich Godlewski⁸⁾ ausgearbeitet, die wegen ihrer Einfachheit hier erwähnt werden möge. Er benutzte die schon früher von Paneth und ihm festgestellte Eigenschaft mancher Radioelemente, kolloidale Lösungen zu bilden, um durch Anwendung der Capillaranalyse mittels Filterpapier die C-Produkte fast frei von B-Produkten auf dem Filter zurückzuhalten.

Die Empfindlichkeit radioaktiver Messungen in Verbindung mit der Tatsache der Isotopie bietet einen Kunstgriff dar, um auch inaktive Elemente in sehr geringen Quantitäten einer höchst genauen Messung zugänglich zu machen. Eine solche Verwendung der Radioelemente als Indikatoren hat sich schon in verschiedenen Gebieten der Physik und Chemie bewährt. So läßt sich die Löslichkeit schwer löslicher Salze in eleganter Weise bestimmen, vorausgesetzt, daß ein

¹⁾ v. Hevesy und Paneth, M. 36, 45 [1915].

²⁾ Meitner, Phys. Ztschr. 13, 623 [1912].

³⁾ Russell, Phil. Mag. 24, 134 [1912].

⁴⁾ Schrader, Phil. Mag. 24, 125 [1912].

⁵⁾ Ramstedt, Ie Radium 10, 159 [1913].

⁶⁾ Hahn und Meitner, Phys. Ztschr. 9, 321 [1908].

⁷⁾ Loria, Wien. Ber. 124, 1077 [1915]; Phys. Ztschr. 17, 6 [1916].

⁸⁾ Godlewski, Wien. Anz. 14. Okt. 1915.

stark aktives Isotop existiert. Der Versuch wurde zunächst, und zwar von v. Hevesy und Paneth¹⁾, mit Bleichromat ausgeführt, das durch eine elektroskopisch bestimmte Menge Radium D indiziert worden war. Aus der Aktivität, die einige Kubikzentimeter der gesättigten Lösung nach dem Verdampfen besaßen — ohne daß ein wägbarer Rückstand zurückgeblieben wäre —, ließ sich berechnen, wieviel Bleichromat in dieser kaum sichtbaren Schicht vorhanden war, mit anderen Worten: die Löslichkeit des Bleichromats. Der Versuch wurde noch genauer mit Thorium B als Indicator wiederholt²⁾.

Durch radioaktive Indication gelang es v. Hevesy³⁾ auch die Austauschgeschwindigkeit der Atome zwischen festen und flüssigen Phasen und die Diffusionsgeschwindigkeit von Bleiatomen in geschmolzenem Bleichlorid zu bestimmen.

Wenn wir die wichtigsten Ergebnisse der radiochemischen Forschung überblicken, so sind es namentlich zwei, die für die Gesamtchemie von größter Bedeutung sind. Es sind dies die Tatsache des Elementzerfalls und der Begriff der Isotopie.

Die Erkenntnis vom Zerfall der Elemente konnte von den Chemikern, wie es auch tatsächlich geschah, anstandslos akzeptiert werden, da dadurch der Begriff des chemischen Elements und des Atoms in keiner Weise erschüttert wurde. Denn was das wesentliche an der Erscheinung ist, der Zerfall erfolgt vollkommen spontan, ohue daß der Chemiker ihn durch irgendwelche ihm zur Verfügung stehende Hilfsmittel beeinflussen könnte. Selbst wenn erwiesen wäre, daß alle Elemente in einer steten Umwandlung begriffen sind, würde sich an dem alten Begriffe des Elements nichts ändern, da für die endlichen Zeiten, mit denen der Chemiker bei seinen Reaktionen zu rechnen hat, die ihm zugänglichen Elemente Haltepunkte in der Umwandlung darstellen. Der Gedanke, daß alle Elemente aus einem Urstoffe aufgebaut sind, ist ja auch niemals vollständig aus dem Gedankenkreise des Chemikers verschwunden, wie z. B. die Hypothese von Prout und die erst in jüngerer Zeit aus den von Sir N. Lockyer ausgeführten Spektraluntersuchungen heißester Sterne gezogenen Schlüsse zeigen.

Größerem Widerstande wird der Begriff der Isotopie bei den Chemikern begegnen, denn das Atomgewicht galt ihnen als charakte-

¹⁾ v. Hevesy und Paneth, M. 34, 1401 [1913]; Z. a. Ch. 82, 223 [1913].

²⁾ v. Hevesy und Róna, Ztschr. f. phys. Ch. 89, 303 [1915].

³⁾ v. Hevesy, Wien. Ber. 124, 131 [1915]; Phys. Ztschr. 16, 52 [1915] und Jahrb. f. Rad. u. El. 13 [1916].

ristisch für ein Element, und nur schwer werden sie sich dazu verstehen, zuzugeben, daß deutlich unterscheidbare Stoffe durch keine analytischen Verfahren getrennt werden können, denn dies widerspricht ihrem Selbstgefühl.

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich daraus, daß die chemischen Eigenschaften der meisten Radioelemente erst festgestellt wurden, als sowohl ihre physikalischen Eigenschaften wie auch ihr Name von den Physikern festgelegt waren, und daß darum naturgemäß auf die Elementdefinition, die dem Gebrauche des Chemikers entspricht, nicht Rücksicht genommen wurde. Der Physiker ist gewohnt, jede radioactive Substanz, die durch ihre Konstanten, als Lebensdauer, Strahlungsart, Reichweiten usw., bestimmt ist, als ein eigenes Element zu bezeichnen. So ist nach dem bisherigen radiologischen Sprachgebrauche Radium D ein anderes Element als Blei und dieses ein anderes als Radium G. Welche unerwünschten Konsequenzen diese Terminologie für den Chemiker hat, ergibt folgende Überlegung, bei der ich mich im wesentlichen den bezüglichen Ausführungen Paneths¹⁾ anschließe. Die seit Boyle übliche Elementdefinition lautet: »Ein Element ist ein Stoff, der durch kein chemisches Verfahren in einfacherem Zerlegen werden kann.« Wenn wir nun dem Physiker darin folgen, daß wir eine neue Konstante als beweisend für ein neues Element ansehen, so sind wir auf einmal imstande, Elemente willkürlich zu erschaffen und zu zerstören. Nehmen wir z. B. Radium G vom Atomgewicht 206.0 und gewöhnliches Blei vom Atomgewicht 207.2. Jedes ist nach dem Sprachgebrauche des Physikers ein Element. Schmelzen wir sie zusammen, so erhalten wir einen Stoff, der der Boyleschen Elementdefinition vollkommen entspricht, denn er läßt sich in keiner Weise zerlegen, und da er ein neues Atomgewicht zeigt, ist er auch als ein neues Element, nicht als das gleiche mit Ra G oder Pb zu betrachten. Wir haben also aus zwei verschiedenen Elementen ein drittes erzeugt. Damit haben wir uns zum tatsächlichen Sinne, nicht nur zum Wortlaute der chemischen Elementdefinition in Gegensatz gestellt. Da wir aber als Chemiker auf den Begriff des Elements im alten Sinne nicht verzichten können und es sehr unzweckmäßig wäre, für den alten Begriff einen neuen Namen zu schaffen, werden wir an den Radiologen das Ersuchen stellen müssen, Isotope nicht als verschiedene chemische Elemente anzusprechen; sie sind zwar verschiedene Radioelemente, aber nur verschiedene Arten eines und desselben chemischen Elements. Der Chemiker kann dann ruhig seine Elementdefinition beibehalten; nur

¹⁾ Paneth, Ztschr. f. phys. Ch. 91, 171 [1916].

muß er ausdrücklich hervorheben, wann er zwei Stoffe, die nicht mehr chemisch getrennt werden können, nur als Arten desselben Elements ansieht, auch wenn sie nicht in allen Eigenschaften übereinstimmen. Um die analytisch chemische Bedeutung des Elementbegriffs hervortreten zu lassen, empfiehlt sich dann eine Formulierung, wie etwa die folgende: »Grundstoffe, die, einmal gemischt, durch kein chemisches Verfahren wieder getrennt werden können, gelten als ein und dasselbe Element, bezw., wenn sie Unterschiede aufweisen, als Arten desselben Elements.« Die Unterschiede, um die es sich hier handelt, sind solche, wie sie zwischen Isotopen bestehen können, nämlich Differenzen im radioaktiven Verhalten oder im Atomgewicht. Radium D und Radium G sind nach dieser Definition Arten von Blei.

Wenn auch diese Anschauung insofern an den Dogmen der Chemie zu rütteln scheint, als nach ihr das Atomgewicht keine Konstante ist, sondern innerhalb gewisser Grenzen schwankt, so ist doch, wie schon gelegentlich der Konstatierung der Atomgewichtsdifferenzen bei Isotopen hervorgehoben wurde, dieser Gedanke für den Chemiker weniger revolutionierend als die Möglichkeit, Elemente willkürlich zu erschaffen und zu zerstören, so daß dieser Definitionsvorschlag als der konservativere bezeichnet werden kann.

Auf Grund dieser Definition können wir sagen, daß die Radioaktivität uns fünf neue Elemente kennen gelehrt hat, so daß heute 87 Elemente bekannt sind.

Auf Grund von Untersuchungen mehr physikalischer Natur, die aber trotzdem mit dem hier besprochenen Thema in engstem Zusammenhange stehen, können wir auch die Zahl der noch zu entdeckenden Elemente angeben. Ich gehe zum Schluß auch noch darauf ein, weil diese Untersuchungen uns eine Element-Konstante vermittelt haben, die geeignet scheint, die Rolle, welche bisher das Atomgewicht bei der natürlichen Einordnung der Elemente gespielt hat, in vollkommener Weise zu übernehmen. Es ist Ihnen bekannt, daß die Elemente auch im jetzt üblichen periodischen System nicht durchweg nach der Reihenfolge ihrer Atomgewichte geordnet sind, und es ist öfter vermutet worden, daß ihrer Aufeinanderfolge eine andere konstante Größe zugrunde liegt, so daß die Ordnungszahl eine bestimmte, noch nicht durchschaute Bedeutung besitzt. Es sei nur auf die Untersuchungen von Rydberg¹⁾, St. Meyer²⁾, van den Broek³⁾ verwiesen. Diese

¹⁾ Rydberg, Z. a. Ch. 14, 66 [1897].

²⁾ St. Meyer, Vierteljahrssber. d. Wien. Ver. z. Förd. d. phys.-chem. Unterr. 12, 1 [1906].

³⁾ van den Broek, Phys. Ztschr. 14, 32 [1913].

Größe ist nun, wie aus Experimenten, die vornehmlich im Rutherford'schen Laboratorium ausgeführt wurden und auf die ich nicht näher eingehen kann, identisch mit der sogenannten Kernladungszahl. Rutherford und Bohr stellen sich jedes chemische Atom aufgebaut vor aus einem Massekern, der eine bestimmte Anzahl von positiven Elementar-Ladungen trägt, H = 1, He = 2 usw., um welchen die gleiche Anzahl negativer Elektronen kreist. Die chemischen Eigenschaften und das Spektrum sind durch die Zahl und Anordnung der Elektronen bestimmt, das Atomgewicht und die radioaktiven Eigenschaften durch die Masse und Struktur des Kerns. Da die Elektronenanordnung nur von der Ladung, nicht aber von der Masse des Kerns abhängt, ist die Möglichkeit gegeben, daß Atome von verschiedenem Gewicht und verschiedenen radioaktiven Eigenschaften chemisch nicht unterscheidbar, mit anderen Worten isotop sind.

Diese theoretischen Überlegungen erfuhren eine experimentelle Bestätigung durch die Untersuchungen von Moseley über die charakteristischen Röntgen-Spektren der Elemente.

Durch die Entdeckung der Interferenz der Röntgen-Strahlen bei Auftreffen auf ein Krystallgitter durch v. Laue, Friedrich und Knipping¹⁾, die dann eine Ergänzung fand durch die theoretischen und experimentellen Untersuchungen der HHrn. W. H. und W. L. Bragg²⁾ über die Reflexion von Röntgen-Strahlen an einer Netzebene eines Krystals, wurde eine spektrographische Untersuchung der sogenannten charakteristischen Röntgen-Spektren der einzelnen Elemente, die als Antikathoden Verwendung fanden, ermöglicht. Moseley hat die Hochfrequenzspektren einer großen Zahl von Elementen photographisch aufgenommen und fand durch Vergleich derselben, daß jedes Element Strahlen mehrerer Wellenlängen aussendet, die in ihrer Intensität und Frequenz stets in demselben Verhältnis zu einander stehen, so daß die entsprechenden Linien verschiedener Elemente leicht erkannt werden. Es läßt sich allgemein sagen, daß die Frequenz korrespondierender charakteristischer Linien mit steigendem Atomgewicht größer wird. Für die sprunghafte Änderung der Wellenlänge der charakteristischen Röntgen-Strahlen fand Moseley³⁾

¹⁾ v. Laue, Friedrich und Knipping, Sitzber. München **1912**, 303; W. **41**, 971 [1913]; vergl. auch v. Laue, Jahrb. f. Rad. u. El. **11**, 308 [1914].

²⁾ W. H. Bragg und W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London **88**, 423 [1913]; W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London **89**, 428 [1913], und Jahrb. f. Rad. u. El. **11**, 308 [1914].

³⁾ Moseley, Phil. Mag. **26**, 1024 [1913]; **27**, 703 [1914].

dann eine wichtige Gesetzmäßigkeit, die sich etwa in der Weise ausdrücken läßt, daß sich eine lineare Anordnung der Elemente ergibt, wenn man die Ordnungszahlen derselben auf die Abszisse in gleichen Abständen und die Wurzel aus der Frequenz der Röntgen-Linie auf die Ordinate aufträgt.

Daraus ließ sich folgern, daß jedem Element eine fundamentale Konstante zukommt, die sich im Gegensatz zum Atomgewicht von Element zu Element um genau den gleichen Betrag ändert. Diese fundamentale Konstante kann, wie sich aus dem Rutherford-Bohrschen Atommodell ergibt, nur die Kernladungszahl sein. Für Isotope läßt sich nach der Untersuchung von Rutherford und Andrade über den spektroskopischen Vergleich der γ -Strahlung von Radium B mit der charakteristischen Röntgen-Strahlung von Blei auch eine völlige Identität der Röntgen-Spektren erwarten, also eine gleiche Kernladungszahl, woraus folgt, daß Isotope auch von diesem Gesichtspunkte aus als ein und dasselbe Element aufzufassen sind.

Sehen wir aber auch ganz von atomtheoretischen Überlegungen ab und lassen die Frage dahingestellt, welcher Natur die Fundamentalgröße ist, die sich in der Moseleyschen Beziehung von einem Element zum nächsten um eine Einheit ändert, so bleibt dennoch die Bedeutung dieser linearen Beziehung für den Chemiker bestehen. Sie ermöglicht ein natürliches lineares System der Elemente, das frei ist von den dem periodischen System anhaftenden Anomalien, da sich aus den charakteristischen Röntgen-Spektren die Reihenfolge Tellur-Jod, Nickel-Kobalt und Argon-Kalium ergibt, ganz so wie sie die Mendelejeffsche Anordnung trotz der Unstimmigkeit der bezüglichen Atomgewichte annehmen mußte. Die lineare Anordnung würde an einzelnen Stellen unterbrochen sein, wenn wir die jetzt bekannten Elemente lückenlos auf einander folgen ließen. Lassen wir aber an einigen wenigen, im ganzen 5, Stellen Plätze frei für noch zu entdeckende Elemente, so bleibt die geradlineare Beziehung erhalten.

Besonders wichtig ist es, daß in diesem System die seltenen Erden nicht von den anderen Elementen unterschieden sind. Jeder kommt ein bestimmter Platz zu, und wir können daher auch aus der Moseleyschen Beziehung die Zahl der seltenen Erden, die auf Grund des periodischen Systems nicht zu begrenzen war, voraussagen. Wir finden, daß im ganzen nur noch eine seltene Erde zu entdecken ist (Fig. 6). Wenn wir also das Röntgen-Spektrum als Charakteristikum eines chemischen Elementes und sonnit, wie schon früher empfohlen, Isotope als ein und dasselbe Element betrachten, so sprechen wir damit gleichzeitig aus, daß ein Element von einer

bestimmten Atomnummer aus verschiedenen Atomen bestehen kann, die sich in ihrem Gewicht und radioaktiven Eigenschaften unterscheiden. Für den Chemiker ist z. B. die Entdeckung des Radiologen, daß das chemische Element Uran stets zweierlei Arten von Atomen, UI und U II, enthält, die sich im Atomgewicht um 4 Einheiten unterscheiden, nur von ganz geringer Bedeutung, besonders da hier die 2. Atomart nur in verschwindend kleiner Menge vorhanden ist.

0	VIII	I a b	II a b	III a b	IV a b	V a b	VI a b	VII a b
	II 1							
He 2	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	
Ne 10	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	
Ar 18	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	
Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34
Kr 36	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	— 43	
Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52
X 54	Cs 55	Ba 56	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	— 61	Sm 62
Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tu I 69	Ad 70	Cp 71	Tu II 72
Ta 73	— 74	W 75						
Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84
Em 86	— 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Bv 91	U 92		

Figur 6.

Der Radiologe muß, was Lebensdauer, Reichweite der Strahlung usw. betrifft, die beiden radioaktiven Substanzen streng auseinander halten und das chemische Uran ist für ihn ein Gemisch. Um trotzdem mit der chemischen Elementdefinition nicht in Widerspruch zu geraten, empfiehlt es sich, wenn man seine Aufmerksamkeit auf die radioaktiven Eigenschaften richtet, das Uran als Mischelement zu bezeichnen, während ein Element, das nur eine Art von Atomen enthält, als ein Reinelement zu bezeichnen ist¹⁾.

¹⁾ Paneth, l. c.

Aus wieviel Arten von Atomen ein Element im Maximum bestehen kann, wissen wir nicht. Beim Blei sind bis jetzt 8 verschiedene Arten nachgewiesen, und diese Zahl kann durch Entdeckung weiterer Isotope vermehrt werden. Wir können nur soviel sagen, daß gegenwärtig 120 verschiedene Arten von Atomen bereits bekannt sind. Anders steht es mit der Zahl der Elemente. Aus der Moseleyschen Beziehung folgt, daß vom Wasserstoff bis zum Uran nur 92 Elemente existieren. 87 davon sind bereits bekannt, 5 bleiben noch zu entdecken.

Berücksichtigen wir die erstaunlich rasche Entwicklung, welche auf diesem Gebiete die Forschung unter der Leitung glänzender Pfadfinder genommen hat, so ist uns die Hoffnung gestattet, daß vielleicht schon die nahe Zukunft uns die Bekanntschaft dieser noch unentdeckten Elemente vermitteln wird. Was heute noch im Schoß der Erde ruht, kann morgen schon als wissenschaftliche Entdeckung die Welt erfüllen und in diesem — wie ich mir wohl bewußt bin, etwas veränderten — Sinn können wir uns auf die Erfüllung der Prophezeiung des alten Horaz freuen:

Quidquid sub terra est, in apricum proferet aetas.

193. A. Hantzsch: Zur Abwehr gegen Hrn. F. Kehrmann.

(Eingegangen am 14. Juni 1916.)

Zu den mehrere Seiten langen Erörterungen, die Hr. F. Kehrmann mit dem Titel »Zur Abwehr gegen Hrn. Hantzsch« versehen zu dürfen geglaubt hat¹⁾), nur eine kurze Richtigstellung. Wie gezeigt werden wird, hat Hr. Kehrmann meine Veröffentlichungen nur deshalb als »grundlose Angriffe« und als unrichtig bezeichnen können, weil er in seiner »Geschichte der Entdeckung und Bearbeitung der Jodide des Methylphenazoniums« gerade die wesentlichsten Punkte entweder völlig übergangen oder nicht richtig dargestellt hat. Deshalb ist zunächst der wahre Tatbestand festzustellen. Hr. Kehrmann hatte anfangs als »meri-chinoides Trijodid ein aus unreinem Methylphenazonium-Methylsulfat erhaltenes grünes Salz, angeblich praktisch von der Zusammensetzung des *holo*-chinoiden Jodids ($C_{18}H_{11}N_2J$) mit rund 39.5 % Jod und angeblich von der Formel $C_{39}H_{25}N_6J_3$ beschrieben, das als Salz A bezeichnet werde; er hatte daraufhin gleichzeitig verschiedene

¹⁾ B. 49, 1207 [1916].