3. *Über die induzierte Thoraktivität; von F. von Lerch.*

Das Thorium besitzt, ähnlich wie Radium, zwei Sorten von Energiestrahlung. Die geradlinige Strahlung, welche ihrerseits wieder in die α -, β - und γ -Strahlen geteilt werden kann, und eine radioaktive Ausströmung, die sogenannte „Emanation“. Diese von Rutherford¹⁾ entdeckte Emanation, welche sich wie ein aus dem Präparat herausdiffundierendes Gas verhält, sich wie eine „riechende Substanz“ verbreitet, ist, wie der eben genannte Forscher gezeigt hat, die Ursache der induzierten Aktivität. Bringt man nämlich die radioaktive Ausströmung in ein elektrisches Feld, so kondensiert sie sich zum größten Teil auf der negativen Elektrode, die dann temporär aktiv wird. Nach J. J. Thomson und Rutherford können wir uns den Vorgang so denken, daß die Moleküle der radioaktiven Emanation von Zeit zu Zeit ein negatives Elektron fortschleudern, das wie ein Kathodenstrahl die Luft ionisiert, dadurch eine positive Eigenladung erhalten und zur Kathode wandern. Bei dieser Konzentration erleidet die Emanation eine Veränderung, denn während die Aktivität der Ausströmung in ca. 1 Min. nach Rutherford auf die Hälfte sinkt, beträgt dieser Wert für die induzierte Aktivität ca. 11 Stunden. Über ihre Natur bestehen zurzeit zwei Hypothesen. Curie²⁾ sieht in der Emanation nur eine besondere Art der Ausstrahlung von Energie, einen Zustand der Materie, bei der vielleicht ein Gas der Träger von Energiezentren ist. Rutherford nimmt ein neues radioaktives Edelgas in der Argongruppe an. Die Radioaktivität ist die Begleiterscheinung einer Reihe von unteratomigen Reaktionen. Aus dem Thor entsteht das ThX, aus dem ThX die Emanation und diese erleidet wieder eine unteratomige chemische Veränderung unter Bildung der induzierten Aktivität. Gegen die Hypothese von einem neuen radioaktiven

1) E. Rutherford, Phil. Mag. Februar 1900.

2) P. Curie, Physik. Zeitschr. 4. p. 305. 1903.

Edelgas wendet Curie ein, daß es bisher nicht gelungen ist, neue Spektrallinien der Emanation nachzuweisen. Dagegen glaubt Rutherford¹⁾ durch chemische Methoden gezeigt zu haben, daß sich die Emanation wegen ihrer Indifferenz gegen chemische Einflüsse trefflich in die Argongruppe einreihen ließe. Kürzlich ist es Rutherford auch gelungen, die Emanationen des Thors und Radiums zu verflüssigen.

Wir werden im folgenden die Hypothese von der gasförmigen Natur der Ausströmung annehmen und ich darf wohl gleich sagen, daß sie sich als vortreffliche Arbeitshypothese bewährt hat. Über die Herkunft und Energiequelle der Emanation wird in vorliegender Arbeit nicht die Rede sein, die Rutherfordsche Hypothese, wonach durch zwei unteratomige Reaktionen aus dem Element Thor ein neues Element, ein Edelgas entsteht, hat also auf folgendes keinen direkten Bezug.

Versuchsanordnung.

Für die quantitative Bestimmung der Aktivität verwandte ich die elektrische Methode. Als Meßinstrument diente ein kleines empfindliches Dolezalelektrometer, das nach Angaben von Hrn. Prof. Nernst für ähnliche Zwecke vereinfacht war. Die kleine Nadel, die frei über plattenförmigen Quadranten schwebte, bestand bloß aus einer Lage Silberpapier und trug einen kleinen leichten Dämpferflügel aus Glimmer. Der Durchmesser des Spiegels betrug 6 mm. Das ganze leichte System gestattete es, viel dünnere Fäden zu verwenden. Die Quadranten des Elektrometers wurden mit Hilfe einer in der Mitte zur Erde abgeleiteten Batterie auf gleiches $\pm$ Potential geladen. Die Empfindlichkeit betrug, wenn die Nadel auf 1 Volt geladen wurde, 150 Teilstriche, die Kapazität 10 cm. Auf das obere kreisförmige Ende der Nadel konnte eine runde Kapsel von 47 mm Durchmesser und 22 mm Höhe aufgesetzt werden. Diese bestand aus einem metallenen Boden, den zylinderförmigen Hartgummimantel, einem zur Erde abgeleiteten Schutzring, auf dem noch ein dünner Hartgummiring aufgesetzt war. In diese Kapsel wurde die Substanz hineingebracht und eine auf 110 Volt geladene Metallplatte darüber gelegt. Für

1) E. Rutherford u. F. Soddy, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 42. p. 81 u. 174. 1902; *Phil. Mag.* April, Mai 1903.

die Ladung der oberen Platte verwandte ich die Institutsbatterie und polsterte die Schwankungen an einem Nernststift mit einem Eisenwiderstand ab. Am Stift lag dann konstante Spannung. Fig. 1 gibt nähere Details. Die Nadel war immer durch zur Erde geleitete Schutzringe gegen Leiter höheren Potentials geschützt, so daß schlechte Isolation die Wirkung verkleinerte. Die Geschwindigkeit, mit der die Nadel sich

Fig. 1.

auflud, wurde mit einer Rennuhr bestimmt, die Zeit dann nach der Formel

$$\frac{1}{t'} = \frac{\tau - t}{\tau t}$$

korrigiert. τ bedeutet die Zeit, in welcher das Elektrometer eine bestimmte Anzahl von Teilstrichen infolge der natürlichen Leitfähigkeit durchläuft, t die beobachtete Zeit nach Einbringung der radioaktiven Substanz. Eine Isolationskorrektur anzubringen war nicht nötig. Außen war das ganze Instrument durch einen abgeleiteten Drahtkäfig gegen elektrostatische Einflüsse geschützt.

Einige Zimmer vom Beobachtungsraum getrennt standen die Bechergläser mit den zu induzierenden Blechen. Das aktive Thorpräparat, ich verwendete ca. 40 g Thoroxyd, oder das Hydroxyd, das nach Rutherford starke Emanation zeigt, war mit Filtrierpapier bedeckt und auf + 200 Volt geladen, die frei darüber hängenden Bleche waren mit dem - 220-Pol der städtischen Leitung verbunden.

Abfallkurven der induzierten Aktivität.

Setzt man verschiedene Metalle der induzierenden Wirkung des Thorpräparates aus, so zeigen sie in Übereinstimmung

mit den Rutherfordschen Angaben dieselben Abfallkurven der Aktivität. Es ist dies insofern wichtig, als dadurch der Beweis erbracht ist, daß die Abnahme der Aktivität unabhängig von der Natur der Substanz ist, auf der sie kondensiert wurde. Wenn also, wie weiter unten gezeigt wird, Metalle, z. B. Kupfer, unter gewissen Umständen verschiedene Abfallkurven ergeben, so bedeutet dies, daß wir es im betreffenden Fall mit einer anderen Art von Aktivität zu tun haben. In den Tabellen bedeutet A die Aktivität, gemessen durch die Geschwindigkeit, mit der sich die Nadel auflud.

Aktiviertes Pt.

Stunden	$\log A$
0	2,00
1	1,99
5	1,86
23	1,40
30	1,20
54	0,62

1.) Aktiviertes Pd.

Stunden	$\log A$
0	2,00
1	2,00
5	1,88
23	1,43
30	1,23
54	0,60

2.) Aktiviertes Cu.

Stunden	$\log A$
0	2,62
5	2,44
25 $\frac{1}{4}$	1,82
30 $\frac{1}{4}$	1,66
49	1,08
52 $\frac{1}{2}$	0,98
71	0,56
143	0,50—1

Aktiviertes Sn.

Stunden	$\log A$
0	2,65
4 $\frac{1}{2}$	2,50
23	1,99
29	1,78
46	1,30
52	1,11
71	0,35

Aktiviertes Pb.

Stunden	$\log A$
0	2,68
5	2,62
24	2,08
29 $\frac{1}{2}$	1,89

1) Dieser Index bezieht sich auf die gezeichneten Kurven.

Die Kurven, Zeit als Abszissen, Aktivität als Ordinaten gezeichnet, werden gut durch eine e -Funktion dargestellt¹⁾:

$$J = J_0 e^{-\lambda t}.$$

Trägt man nach Curie²⁾ die Logarithmen der Aktivitäten auf, so erhält man gerade Linien, die für die verschiedenen Fälle parallel sind (Fig. 2). Nur die Anfänge der Abfall-

Fig. 2.

kurven zeigen Unregelmäßigkeiten. Setzt man nämlich einen Körper nur kurze Zeit der induzierenden Wirkung aus, so steigt nach Rutherford³⁾ die Aktivität einige Stunden nach dem Herausnehmen noch an, bevor sie den normalen Abfall zeigt. Beifolgend eine Tabelle eines Pt-Blech, das $\frac{1}{8}$ Stunde in dem Gefäß mit Thor gelassen war.

Zeit	Aktivität	Zeit	Aktivität
0	35	1 Stunde	117
5 Min.	41	$2\frac{3}{4}$ Stunden	134
$\frac{1}{4}$ Stunde	55	$4\frac{1}{2}$ „	157
$\frac{1}{2}$ „	74	5 „	142
$\frac{3}{4}$ „	100	23 „	45

1) E. Rutherford, l. c.

2) P. Curie, l. c.

3) E. Rutherford, Physik. Zeitschr. 3. p. 254. 1902.

Exponiert man einige Stunden, so bemerkt man das Ansteigen nur schwer, in einigen Fällen gar nicht. In den oben angeführten Fällen waren die Bleche durch mindestens 15 Stunden dem Thor ausgesetzt. Was den Abfall der Aktivität betrifft, so zeigt sich also keine spezifische Wirkung eines Metalles. Ebenso war es ohne wesentlichen Einfluß, ob die Bleche nach Herausnehmen aus dem Induktionsgefäß in Luft auf mehreren + oder - 1000 Volt geladen waren. Anders wenn man die Schnelligkeit betrachtet, mit der sich verschiedene Metalle aufladen. Hier fand ich eine spezifische Wirkung für Palladium. Ein Pt- und ein Pd-Blech gleicher Gestalt wurden zu gleicher Zeit unter gleichen Umständen exponiert und die Aktivität von Zeit zu Zeit gemessen. Das Palladium lud sich schneller auf wie das Platin und zeigte nach ca. 17 Stunden die doppelte Aktivität, während nach langem Aussetzen der Thorinduktion die Aktivitäten sich wieder näherten. Es scheint also, als ob das Pd die Emanation absorbieren würde. Daher ist die Aktivität im Anfang auf dem Pd stärker als beim Pt. Zum Schluß wirken beide nur als strahlende Oberflächen, daher das gegenseitige Annähern nach langer Exposition. Wir müssen also der Emanation die Fähigkeit zuschreiben, sich im Pd zu lösen. Sie verhält sich also in dieser Hinsicht ähnlich wie der Wasserstoff, der ja bekanntlich stark von Pd absorbiert wird.¹⁾ Es ist dies eine von den vielen Analogien mit dem Wasserstoff, wie weiter unten gezeigt wird. Dünne Bleche luden sich ebenfalls etwas schneller auf wie dicke.

Das Verhalten von Niederschlägen.

Löst man die auf die eben beschriebene Weise induzierten aktiven Bleche auf und fällt sie wieder durch ein Reagens, so waren die Niederschläge mehr oder minder aktiv. Die Oberfläche von induziertem Cu in HNO_3 gelöst und mit KOH gefällt, lieferte einen stark aktiven Niederschlag. Der Rest vom Kupfer war inaktiv. Bei diesem, sowie den meisten angeführten Versuchen empfiehlt es sich, nicht stark zu kochen, da sich dann ein Teil der Aktivität fortzulösen scheint. Das gefällte

1) Vielleicht wird man bei den Elster und Geitelschen Versuchen über induzierte Luftaktivität stärkere Wirkung erhalten durch Verwendung von Palladium.

Kupfer zeigte den normalen Abfall der Aktivität. Wird das Kupfer als Sulfid mit Schwefelwasserstoff gefällt, so ist es besonders aktiv. Elektrolytisch abgeschiedenes Cu zeigt ebenfalls Aktivität.

3.		Stunden	log A
Cu(OH)_2	{	0	1,16
		$17\frac{3}{4}$	0,50
		$24\frac{1}{2}$	0,30
		$41\frac{3}{4}$	0,68 - 1

Sämtliche Niederschläge waren schwächer aktiv als das vorher gelöste Blech. Es leuchtet dies unmittelbar ein, da wir im ersten Fall beim induzierten Blech die Aktivität über eine Fläche in dünner idealer Verteilung haben. Bei sämtlichen Niederschlägen ist die Aktivität im ganzen Präparat verteilt, die Absorption in sich selbst viel stärker. Da dieser Betrag wechselnd ist, so hat eine quantitative Angabe des Wertes der Aktivität des Bleches und des Niederschlages keine weitere Bedeutung.

Aktives Magnesium in HCl gelöst und als Phosphat gefällt gibt starke Aktivität und zeigt normalen Abfall, ebenso das noch aktive Filtrat.

Magnesiumphosphat.		Filtrat.	
Stunden	log A	Stunden	log A
0	1,14	0	1,75
16	0,65	18	1,20
22	0,42	23	0,99

Wurde die aktive Mg-Lösung in zwei gleiche Teile geteilt und das Mg im einen Teil sofort, im anderen Teil erst nach 5 Stunden gefällt, so zeigten beide Niederschläge gleiche Aktivität, ein Zeichen, daß der Abfall am Mg im Ionenzustand der gleiche ist, wie in freier Luft. Das mit HCl oder H_2S gefällte aktive Silber gibt aktiven Niederschlag. Aktives Pb mit H_2SO_4 oder H_2S gefällt gibt starke Aktivität, ähnlich die Niederschläge von Ni mit KOH und Fe mit NH_3 . Mit H_2S fällt früher aktives Sn und Cd stark aktiv aus saurer Lösung.

Aktive Sn-Lösung vorsichtig mit NH_3 bis zum Neutralitätspunkt versetzt gibt einen intensiv aktiven Niederschlag.

Löst man einen Teil der Aktivität vom induzierten Zn. so ist, wie beistehende Tabelle und Fig. 2 zeigt, die Abfallkurve des als Karbonat gefällten Zinks parallel den anderen, ebenso die Kurve für das Abklingen der Restaktivität des Zn.

Aktives PbS.		4. Restaktivität des Zn.	
Stunden	log A	Stunden	log A
0	1,55	0	2,90
$2\frac{1}{2}$	1,48	$17\frac{1}{4}$	2,39
$4\frac{1}{2}$	1,42	24	2,18
24	0,83	44	1,70
		68	1,02

5. Aktives Zinkkarbonat.

Stunden	log A
0	2,59
$16\frac{1}{2}$	2,12
23	1,91
43	1,36

Aus diesen Versuchen folgt, daß die induzierte Aktivität auch an den Metallen in Ionenzustand haften bleibt, denn sämtliche aktiven Metalle aufgelöst und niedergeschlagen geben aktive Niederschläge. In einigen Fällen, z. B. bei einem PbS-Niederschlag, zeigte die Aktivität ein schnelleres Abklingen, als die eben angeführten Beispiele zeigen. Wir werden darauf noch zu sprechen kommen.

Chemische Einflüsse auf die induzierte Aktivität.

Nach den Rutherfordschen Arbeiten ist es bekannt, daß sich die induzierte Aktivität von den Blechen, auf denen sie kondensiert wurde, durch Säuren teilweise entfernen läßt. Salzsäure, Schwefelsäure und Flußsäure sind hierzu am besten geeignet. Bei meinen Versuchen verwandte ich Platinbleche ($2 \times 2\frac{1}{2}$ cm), welche mehrere Stunden der induzierenden Wirkung des Thoroxydes und Hydroxydes ausgesetzt waren. In

nachfolgender Tabelle sind die Werte der Aktivität in Prozenten der ursprünglichen mitgeteilt, nachdem sie entsprechend behandelt wurden. Trotz mancher Bemühungen war es mir nicht möglich, genau übereinstimmende Zahlen zu erhalten. Der Betrag der ablösbaren Aktivität wechselte von Fall zu Fall. Doch ließ sich immer ein allgemeiner Gang feststellen, die mitgeteilten Zahlen sind daher mehr als qualitative Resultate zu betrachten.

	Abnahme der Aktivität in Prozenten
In kaltem Wasser ab gespült	0
In heißem Wasser ab gespült	0
20 Min. in siedendem Wasser	30
In kochender verdünnter HCl ab gespült	68
20 Min. in kochender verdünnter HCl	97,2
In verdünnter HCl ab gespült	57
35 Min. in konzentrierter HCl	63
In chlorhaltiger HCl ab gespült	59
In verdünnter H_2SO_4 ab gespült	45
In kochender verdünnter H_2SO_4 ab gespült	65
30 Min. in kochender verdünnter H_2SO_4	99
In konzentrierter H_2SO_4 ab gespült	54
$\frac{1}{2}$ Stunde in konzentrierter H_2SO_4	66
45 Min. in verdünnter NHO_3	58
45 Min. in konzentrierter NHO_3	58
Ab gespült mit kochender verdünnter NHO_3	60
30 Min. in kochender verdünnter NHO_3	80
In Flußsäure ab gespült	70
15 Min. in konzentrierter Essigsäure	41
15 Min. in verdünnter Essigsäure	50
15 Min. in lauwarmer schwefliger Säure	25
Ab gespült mit Essigsäureanhydrit	23
Ab gespült mit Pikrinsäure	20
Ab gespült mit NH_3	23
1 Stunde in NH_3	50
Mit verdünntem NaOH ab gespült	10
$\frac{3}{4}$ Stunde in verdünntem kochendem NaOH	21
15 Min. in KCN	22
In lauwarmem Chlorwasser ab gespült	14
In Bromwasser ab gespült	14

	Abnahme der Aktivität in Prozenten
In lauwarmem Kaliumpermanganat abgespült	2
In KCl-Lösung	18
In Baryumkarbonat	1
In Baryumnitrat	0
In Kaliumjodid abgespült	0
In Ammoniumphosphat	0
Mit Alkohol gewaschen	0
Mit Äther gewaschen	0
In Methylalkohol	0
Aceton	0
Toluol	2
Benzol	2
Petroleum	10
Rohrzucker	0

Rutherford gibt an, daß durch Glühen die Aktivität teilweise entfernt werden kann, hierbei wird sie jedoch nicht zerstört, sondern bloß verdampft. Sie kondensiert sich, wie Fanny Cook Gates¹⁾ kürzlich gezeigt hat, an den umgebenden Gefäßwänden. Folgende Tabelle gibt die Abnahme mit der Temperatur, die mittels Strahlung bestimmt wurde. Der dünne aktivierte Draht wurde mittels Strom geglüht, photometriert und aus der Helligkeit nach den Lummer und Pringsheimschen Angaben die Temperatur abgelesen.²⁾

Aktivierter Pt-Draht.

	2 Min. geglüht	800°	100 Proz.
dann $\frac{1}{2}$ "	"	1020°	84 "
" $\frac{1}{2}$ "	"	1260°	48 "
" $\frac{1}{2}$ "	"	1460°	1 "
	5 Sek. geglüht	1250°	53 Proz.
5 "	"	1420°	20 "
5 "	"	1570°	8 "
5 "	"	1690°	0,5 "

Einige Sekunden auf 1700° inaktiv.

1) Fanny Cook Gates, Phys. Rev. 85. 1908.

2) V. Rothmund, Nachrichten d. K. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, Math.-phys. Kl. Heft 3. 1901.

Ein dünner ($d = 0,08$ mm) Pt-Draht in die Bunsenflamme gehalten, verlor in wenigen Sekunden seine Aktivität bis auf 0,5 Proz. Da man bekanntlich dünne Drähte in der Flamme auf höhere Temperatur bringen kann wie dicke, so folgt unmittelbar aus obigen Zahlen, daß die Abnahme für dünne Drähte größer sein wird, wie für dicke Drähte. Es dürfte letztere Tatsache nicht auf Wirkung der Flammengase zurückzuführen sein.¹⁾

Die induzierte Aktivität scheint also einen mit der Temperatur steigenden Dampfdruck zu besitzen, verhält sich aber sonst ziemlich indifferent gegen chemische Einflüsse. Reduktions- und Oxydationsmittel hatten, wie die angeführten Zahlen zeigen, keine besondere Wirkung. Alkohol und Äther lösten so gut wie nichts von der Aktivität und wurden daher öfters zum Trocknen verwandt. Natürlich muß bei den Versuchen darauf geachtet werden, daß keine organischen Substanzen, Fett etc. auf der Oberfläche sind, Benzol würde sonst scheinbar Aktivität fortlösen.

Wie oben gezeigt, bleibt die Aktivität aufgelöster aktivierter Metalle auch an den Ionen haften, ich stellte daher den Versuch an, ob sich zugefügte inaktive Metallösungen aktivieren ließen, indem man sie Lösungen zusetzte, die induzierte Aktivität enthielten. Daß es möglich ist, auch in Lösungen Niederschläge zu aktivieren, ist bekannt. Besonders dem Ba wird, wie aus den Arbeiten von F. Giesel, Crookes, Debierne u. a. folgt, die Eigenschaft zugeschrieben, „Aktivität mitzureißen“. K. A. Hofmann und Wölfl²⁾ teilen mit, daß es ihnen gelungen sei, Erbium, Didym, Cer, Lanthan, Baryum, Calcium, Strontium mit Uran zu induzieren.

Diese Versuche unterscheiden sich sämtlich von den folgenden meinen in dem Punkte, daß bei ihnen die zu aktivierende Substanz mit wirklich primär radioaktiver Substanz in Berührung gebracht und dann erst wieder getrennt wurde. In meinem Fall wurden die induzierten aktiven Pt-Bleche mit heißer HCl behandelt, die so erhaltene aktive HCl enthält

1) E. Rutherford, Phil. Mag. Februar 1900.

2) K. A. Hofmann u. V. Wölfl, Chem. Ber. 35. II. p. 1453. 1902.

somit keine Spur Thor oder einer sonst dauernd aktiven Substanz, sondern bloß den vom induzierten Blech fortgelösten Teil der kondensierten Emanation, nach Curie bloß den Zustand, den man induzierte Aktivität nennt.

Ich darf hier wohl erwähnen, daß der Abfall der Aktivität, ähnlich wie es Rutherford für H_2SO_4 gezeigt hat, auch in der HCl -Lösung das gleiche Exponentialgesetz befolgt, wie das ursprünglich induzierte Blech. Gleiche Proben derselben Lösung zu verschiedenen Zeiten verdampft, ergaben zur selben Zeit untereinander genau gleiche Aktivität. Wurde nun zu dieser temporär aktiven Lösung BaCl_2 zugefügt und nach $\frac{1}{2}$ Stunde mit H_2SO_4 gefällt, so zeigte der mit H_2O gewaschene Niederschlag starke Aktivität, die das normale Abklingen befolgte. Im Anfang erfolgte, ähnlich wie bei kurz exponierten Blechen, ein Anstieg der Aktivität.

6. Induziertes BaSO_4 .

Stunden	$\log A$
0	2,14
$3\frac{1}{4}$	2,28
8	2,26
$22\frac{1}{2}$	1,86
47	1,10

Ebenso wurde Baryum aktiv, wenn man es einer salpetersauren aktiven Lösung zusetzte, in der die Oberfläche von aktivem Cu oder Ag aufgelöst war. Schon nach 3 Min. zeigte das mit H_2SO_4 gefällte Ba Aktivität. In einer salzsauren Lösung von aktivem Mg oder Al ließ sich Ba auch aktivieren. Ca zugesetzt und nach einiger Zeit gefällt zeigte deutliche Aktivität, die aber schneller abzuklingen schien. Kupfer wurde in salzsaurer aktiver Aluminiumlösung induziert. Es empfiehlt sich, mit H_2S zu fällen. Leitete man H_2S in aktive HCl ein und fügte Bleiacetat zu, so war das sofort ausfallende Blei stark aktiv.

Bleiacetat salpetersaurer Lösung, in der aktives Cu oberflächlich gelöst war, zugesetzt, nach einer Stunde mit H_2SO_4 gefällt, zeigte folgenden normalen Abfall.

Induziertes Pb.	
Stunden	log <i>A</i>
0	2,61
20 ³ / ₄	2,10
42 ³ / ₄	1,40

Man könnte meinen, daß die Niederschläge die Aktivität ähnlich wie ein Gas okkludiert hätten. Eine in stark aktive HCl getauchte Kohle, die doch diese Eigenschaft sehr ausgesprochen besitzt, blieb aber gänzlich inaktiv.

Al ließ sich in aktiver HCl aktivieren, Ag, wenn auch viel schwächer, in salpetersaurer aktiver Cu-Lösung. Ebenso glaube ich einen wenn auch schnell abklingenden Niederschlag mit Platinchlorid von K in intensiv aktiver HCl bekommen zu haben.

Sämtliche Niederschläge waren deutlich aktiv, d. h. erhöhten die natürliche Leitfähigkeit im Gefäß auf mindestens das 3fache, so daß Irrtum ausgeschlossen war. Einige von ihnen ließen sich so stark aktivieren, daß sich die Aktivität quantitativ durch Tage verfolgen ließ. Auf gründliches Waschen wurde besonderer Wert gelegt, damit nicht Spuren der Lösung die Wirkung beeinträchtigten.

Photographische Versuche wurden nicht angestellt, um deutliche Wirkung zu erhalten, hätte man über zu lange Zeiträume exponieren müssen. Die angewandte empfindliche elektrische Methode ermöglichte es in Minuten bez. Sekunden, die Aktivität genau zu ermitteln.

Verhalten bei Elektrolyse.

Einige durch ca. 15 Stunden in dem Versuchsgefäß mit Thor exponierten Bleche wurden durch mehrere Minuten mit heißer verdünnter HCl behandelt und die so erhaltene aktive HCl zwischen inaktiven Pt-Elektroden ($2 \times 2,5$ cm) elektrolysiert. Die Kathode war intensiv aktiv geworden, die Anode blieb inaktiv. Amalgamiertes Zn als Kathode zeigte gleichfalls intensive Aktivität und den normalen Abfall der induzierten Thoraktivität. Die aktive Pt-Kathode fiel etwas schneller ab.

Elektrolyse von aktiver HCl $\frac{1}{2}$ Stunde mit 0,12 A.

7. Pt-Kathode.

8. Amalg. Zn-Kathode.

Stunden	log A	Stunden	log A
0	2,07	0	2,30
3	1,44	$1\frac{3}{4}$	2,24
23	0,13	$18\frac{1}{4}$	1,76
		$48\frac{1}{4}$	0,89

Die mit Kalilauge versetzte alkalische aktive Lösung gab auch starken aktiven Niederschlag an der Kathode. Tauchte man in die aktive HCl-Lösung ein Zn-Blech, so schlug sich aktive Substanz an ihm nieder, ähnlich wie beim Marckwaldschen¹⁾ Versuch.

Hier sind nun zwei Hypothesen zulässig. Man könnte annehmen, daß die aktive Substanz von den Blechen durch die Salzsäure mechanisch abgelöst wurde und dann in Lösung ähnlich wie in Luft zu einer negativen Elektrode, auch hier zur Kathode wandere — oder wir lassen eine direkt elektrolytische Lösung der induzierten Aktivität zu, daß sie sich wie ein Metall löst und dann an der Kathode abgeschieden wird. Nach dieser zweiten Auffassung wäre es auch denkbar gewesen, daß sich die Aktivität an der Anode gezeigt hätte. Man könnte sich ganz gut radioaktives Chlor vorstellen, das in der Luft in einem elektrischen Felde durch die gleichen Ursachen wie die Emanation zur negativen Elektrode wandert, elektrolytisch gelöst aber an der Anode abgeschieden wird.

Haben wir es bei der induzierten Aktivität mit adsorbierten Gasen zu tun, so wären dies neben dem Wasserstoff neue Gase, die zur Kathode wandern.

Es spricht nun eine Reihe von Tatsachen für die zweite Hypothese von der Annahme einer elektrolytischen Lösung der Aktivität. Da Zn und amalgamiertes Zn gleiches Potential in HCl besitzen, so müßte sich nach der ersten Hypothese an einem amalgamierten Zn-Blech ebensoviel Aktivität niederschlagen, wie an einem gewöhnlichen Zn-Blech unter gleichen Umständen, eher noch mehr, da sich im letzteren Fall immer ein Teil der aktivierten Oberfläche weglöst. Der

1) W. Marckwald, Chem. Ber. 35. p. 2285. 1902.

Versuch entschied für die zweite Hypothese. In zwei genau gleichen Teilen von derselben aktiven HCl-Lösung wurden zwei Zn-Bleche gleicher Gestalt, das eine amalgamiert, das andere nicht, 2 Min. lang ausgesetzt. Das amalgamierte Blech zeigte nur den siebenten Teil der Aktivität des nicht amalgamierten. Bei elektrolytischer Ausfällung kommt es eben mit auf die Stromstärke an und die ist im zweiten Fall größer. Auch das schnelle Aktivieren spricht für einen anderen Mechanismus des Niederschlagens der Aktivität. Es waren Bruchteile einer Minute nötig, um aus der Lösung Aktivität auszufällen, während viel längere Exposition nötig war, um in Luft bei direktem Aussetzen der Emanation eine ähnliche Wirkung zu erzielen.

Wie schon oben angegeben, war die Pt-Anode inaktiv geblieben. Starke aktive H_2SO_4 -Lösung zwischen Pt-Elektroden elektrolysiert gab auch starke Aktivität an der Kathode, die Anode wies eine schwache Spur auf. Anders, wenn man das Anion band. Das Chlor als Chlorsilber an einer Silberanode gebunden gab gleichfalls starke Aktivität und der Abfall ist, wie beifolgende Tabelle zeigt, der gleiche wie bei der ursprünglichen induzierten Thoraktivität.

Elektrolyse mit 0,2 A 20 Min.

9. Ag-Anode.

Stunden	log A
0	3,45
2	3,30
18 $\frac{1}{2}$	2,86
43	2,20

Um bei aktiver H_2SO_4 einen ähnlichen Versuch zu machen, neutralisierte ich sie mit KOH und band den Sauerstoff mit einer Kupronelektrode aus fein verteiltem Cu oder Pb-Anode, die dann stark aktiv wurden. Es scheint also, als ob das Anion aktiv wäre, denn nur in den Fällen konnte ich Aktivität an der Anode erhalten, bei denen das Anion gebunden wurde. Das Chlor in aktiver Salzsäure mit Pb oder Ag gefüllt, gab aktive Niederschläge, wie die Niederschläge mit Pb und Ba in aktiver H_2SO_4 .

Hier liegt nun die Hypothese nahe, daß das negative Anion in Lösung ähnlich wirkte, wie ein in Luft negativ ge-

ladener Draht, auf dem sich die Aktivität kondensiert. Daß die Ionen starkes elektrisches Feld hervorrufen, ist aus den Erscheinungen der Elektrostriktion¹⁾ bekannt. War die Annahme richtig, so mußte sich aus dem in HCl gelösten kathodischen Niederschlag nach neuerlicher Elektrolyse an der Ag-Anode wieder Aktivität zeigen. Der Versuch gab positives Resultat. Der aktive Niederschlag wurde von der Pt-Kathode in HCl abgelöst und der Vorgang öfters wiederholt, bis eine genügend aktive Lösung hergestellt war. Die Ag-Anode nach $\frac{1}{2}$ stündiger Elektrolyse mit 0,2 A zeigte sehr deutliche Aktivität, erhöhte die Luftleitfähigkeit auf das 4 fache.

Wurde umgekehrt die mit aktivem Chlorsilber überzogene Ag-Anode in Salzsäure in Berührung mit einem Zinkblech reduziert, so löste sich Aktivität vom Silber und schlug sich zum Teil am Zn nieder.

Es war also möglich, einen aufgelösten kathodischen Niederschlag durch neuerliche Elektrolyse an der Anode nachzuweisen.

Das aktive Chlorsilber in Ammoniak gelöst, gab nach Eindampfen aktiven Rückstand, auch konnte Aktivität in ammoniakalischer Lösung durch Zn ausgefüllt werden.

Wie schon oben erwähnt, wurde sowohl in alkalischer wie saurer aktiver Lösung getauchtes Zn aktiv und zeigte dann den gewöhnlichen Abfall der induzierten Thoraktivität ebenso wie das dann aus der Lösung als Karbonat gefällte aktive Zink.

Zn $1\frac{1}{2}$ Stunde lang in aktiver HCl.

Stunden	log A
0	2,44
$3\frac{1}{2}$	2,32
23	1,71
28	1,56

Zn 1 Min. in aktiver HCl.

Stunden	log A
0	2,01
1	2,09
$4\frac{1}{4}$	1,93
23	1,48

Das in Lösung gegangene Zn als Karbonat gefällt.

Stunden	log A
0	1,87
$20\frac{1}{4}$	1,26

1) W. Nernst, Theoretische Chemie p. 369.

Aus diesem Versuch erhellt auch, warum es nicht möglich war, die Aktivität von aktiviertem Zn vollständig abzulösen, ein Teil wird eben immer wieder durch das Zn ausgefällt. Wird blankes Platin, Palladium, Silber in die Lösung getaucht, so blieben die genannten Metalle inaktiv. Kupfer, Nickel, Eisen, Aluminium, Zinn, Kadmium, Blei, Magnesium wurden aktiv. Hier zeigt sich jedoch ein beträchtlicher Unterschied. Die auf Zn niedergeschlagene Aktivität befolgte das normale Abklingen, das durch obiges Exponentialgesetz gegeben ist, anders jedoch die anderen Metalle. Ihre Aktivität fiel in den meisten der beobachteten Fälle schneller ab, als ich erwartet hatte. Bei Cu, das diese Unregelmäßigkeiten am stärksten zeigt, fiel der Wert manchmal in ca. $\frac{3}{4}$ Stunde auf die Hälfte, doch konnte hier bei Wiederholung der Versuche keine genaue quantitative Übereinstimmung erhalten werden. Die erhaltenen Kurven zeigten Unregelmäßigkeiten, immer trat aber ein viel schnelleres Abklingen der Aktivität ein.¹⁾ Nach 4 Stunden konnte meistens keine Wirkung beim Cu mehr nachgewiesen werden, manchmal blieb sie überhaupt sehr klein. Es empfiehlt sich, sehr konzentriert aktive Lösungen zu nehmen, da die durch Cu niedergeschlagene Aktivität nur Bruchteile der durch Zn ausgefällten beträgt.

Wir haben im Anfang gesehen, daß es für das Abklingen der Aktivität ganz gleichgültig war, auf welches Metall wir die Emanation kondensierten, daß also das aktivierte Metall nur einen Träger bildet und sich nicht an dem Vorgange des Verschwindens der Aktivität beteiligt. Hier nun der auffallende Unterschied. Wir werden zu der Annahme gedrängt, daß die Emanation nicht einheitlich ist, sondern in zwei oder drei Teile zerlegt werden kann. Ein Teil ist edler wie Cu, kann durch Cu ausgefällt werden und sein Abklingen befolgt ein weitaus schnelleres Exponentialgesetz. Da diese Aktivität nur einen kleinen Teil der Gesamtwirkung ausmacht, wird sie auf dem ursprünglich mit Thor aktiviertem Blech nur als unmerkbare Störung auftreten.

1) Es sind Versuche im Gange, ob es vielleicht durch ähnliche Methoden gelingt, gemeinsame Teile mit der induzierten Radiumaktivität, die nach Rutherford unregelmäßiges schnelles Abklingen zeigt, nachzuweisen.

Blei zeigte, $\frac{1}{2}$ Stunde in aktiver Lösung gelassen, manchmal auch den schnellen Abfall, ebenso Ni in einigen Fällen. Der edelste, schnell abfallende wird am leichtesten ausgefällt, macht dann in diesem Fall den größten Prozentsatz aus, daher das raschere Abklingen der Aktivität in den genannten Fällen. Den verschiedenen Teilen wird man auch andere Löslichkeiten zuschreiben können, woraus noch eine weitere Komplikation folgt. Weil wir jedoch für Pb auch den langsamen Abfall der Aktivität erhielten, dürfte der Hauptbestandteil der induzierten Aktivität zwischen Pb und Cu in der Nähe des Wasserstoffs liegen.

So erklärt sich also der schnellere Abfall der in aktiver Lösung aktivierten Bleche. Andererseits stieg manchmal die Aktivität noch eine kurze Zeit nach dem Aktivieren an, wohl durch den gleichen Mechanismus, wie bei direktem kurzen Aussetzen der Thoremanation. Daß man sich mit diesen Annahmen auf einer sicheren Grundlage bewegt, mögen auch folgende Versuche bekräftigen.

Da ein Teil der gelösten induzierten Aktivität edler als Wasserstoff zu sein schien, so mußte es möglich sein, schon mit Spannungen, die kleiner als die Zersetzungsspannung der Salzsäure (1,41 Volt) waren, aktive kathodische Niederschläge zu erhalten. Die Versuche sind in folgenden Tabellen wiedergegeben. Ein in die gleiche Menge derselben aktiven Lösung gebrachtes platinirtes Platin schien eine Spur Aktivität zu geben, die aber bald erloschen war. Die durch Elektrolyse mit Spannungen unter 1,4 Volt erhaltenen kathodischen Niederschläge waren sehr deutlich, erhöhten die Luftleitfähigkeit auf das 6 fache und ließen sich Stunden lang verfolgen.

Mit 1 Volt 20 Min. lang aktive HCl elektrolysiert.

10.		Zeit	log A
		0	2,12
		10 Min.	2,04
		40 „	1,92
1 Stunde	45 „		1,80
2 Stunden	40 „		1,70
6 „	40 „		1,50
25 „			0,30

Angelegte Spannung 0,75 Volt
durch 30 Min.

Platiniierte Pt-Kathode.

Zeit	log A
0	2,97
7 Min.	3,04
32 „	2,95
57 „	2,90
1 Stunde 27 „	2,85
3 Stunden 27 „	2,60
4 „ 27 „	2,53

Angelegte Spannung 0,45 Volt
durch 25 Min.

11. Platiniierte Pt-Kathode.

Zeit	log A
0	2,24
15 Min.	2,32
35 „	2,27
55 „	2,14
1 Stunde 30 „	2,07
2 Stunden 55 „	1,98
6 „ 30 „	1,75

Die abgeschiedene Substanz ist einige Zehntel Volt edler als Wasserstoff, daher genügte die geringere Spannung zur Elektrolyse. Die Aktivität dieses Teiles der induzierten Aktivität sinkt in ca. $4\frac{3}{4}$ Stunden auf die Hälfte, gegenüber dem normalen Abfall von 11 Stunden.

Eingetauchtes Ag, Pd und blankes Pt blieben inaktiv, wurden intensiv aktiv, wenn sie in Lösung mit amalgamierten Zn in Berührung waren, so daß sich Wasserstoff an ihnen entwickelte. Die Wirkung erreichte oft die obere Grenze, die ich noch beobachten konnte und entlud sehr deutlich das Elektroskop.

Nun ist es auch nach obigem klar, warum wir in einigen Fällen bei den induzierten Niederschlägen voneinander verschiedene Abfallkurven fanden. Den verschiedenen Teilen der induzierten Aktivität kommt verschiedene Leichtigkeit des Ausfällens und wahrscheinlich auch verschiedene Löslichkeit zu. Daher ist es nicht erstaunlich, wenn wir Abweichungen finden. Die in ihrer Aktivität schnell abfallenden Niederschläge waren stets schwächer aktiv als diejenigen mit normalem Verhalten, ein Zeichen, daß nur ein Teil der Gesamtaktivität ausgefällt war.

Die aufgelöste induzierte Aktivität zeigt aber noch eine merkwürdige Eigenschaft, die bei der elektrolytischen Abscheidung der Gase auftritt: das Phänomen der sogenannten Überspannung. Wasserstoff scheidet sich am leichtesten am platiniierten Platin ab; um Wasserstoff an anderen Metallen zu entwickeln, ist eine um mehrere Zehntel Volt höhere Spannung, die sogenannte Überspannung nötig.

Ähnliche Verhältnisse scheinen hier vorzuliegen. Silber in aktive verdünnte HCl getaucht, war inaktiv geblieben, wurde es aber mit platinisiertem Platin in Berührung gebracht, so wurde das Pt aktiv und zeigte schnelleren Abfall.

Das Silber polarisiert das Platin bis zum Silberpotential¹⁾, am platinisierten Platin kann sich wegen der geringen Überspannung die Aktivität niederschlagen, am Silber aber nicht.

Ebenso scheint auch Cu eine Überspannung zu besitzen. Platinisiertes Platin mit Cu in Berührung, gab immer am Pt Aktivität, die schnell abfiel. Allein hineingetauchtes Cu wurde viel schwächer aktiv, manchmal blieb die Wirkung ganz aus.

Alle Unregelmäßigkeiten erklären sich dann leicht, wenn man den verschiedenen Aktivitäten verschiedene Stellen in der Spannungsreihe und verschiedene Löslichkeit zuschreibt.

Reduktionsmittel haben bekanntlich die Eigenschaft, platinisiertes Platin kathodisch gegen das Wasserstoffpotential zu polarisieren. Pt in einem Gemisch von aktiver HCl und schwefliger Säure wirkt ebenso wie ein in die Lösung getauchtes unedleres Metall.

Der Versuch ergab starke Aktivität am platinisierten Platin.

Kupfer entwickelt in mit überschüssigem KCN versetzter Salzsäure, wegen der durch Komplexbildung äußerst geringen Ionenkonzentration, Wasserstoff am platinisierten Platin. Wurde dieser Versuch mit aktiver Salzsäure und bei überschüssigem Cyankali angestellt, so blieb trotz stürmischer Wasserstoffentwicklung das platinisierte Platin inaktiv. Vielleicht findet hier auch eine Komplexbildung der aktiven Ionen statt, so daß sich nichts am Platin abscheidet.

Erwähnen möchte ich noch zum Schluß einen Versuch, der sich mit der elektrischen Überführung der Aktivität beschäftigt, obwohl er kein weiteres Resultat ergab.

In dem Coehnschen Überführungsgefäß²⁾ wurde nach 1 stündiger Elektrolyse mit 1 *A* die Anodenflüssigkeit aktiver:

Anodenflüssigkeit : Mitte : Kathodenflüssigkeit = 10 : 6 : 5.

1) In normaler Salzsäure ist das Silberpotential wegen der geringen Löslichkeit des Chlorsilbers (ca. 10^{-5} Mol pro Liter) um 0,58 Volt gegen das Wasserstoffpotential zu verschoben.

2) A. Coehn, Chem. Ber. 35. p. 2073. 1902.

Unter der Annahme, daß man mit so hohem Potential arbeitet, daß sich die Ionen im Verhältnis ihrer Ionenkonzentration abscheiden, und jedes Ion eine gleiche Menge Aktivität liefert, und ferner, daß das aktive Chlorion die gleiche Beweglichkeit hat wie das inaktive, läßt sich folgende Formel für die Aktivitätsabnahme aufstellen.

Abnahme an der Kathode:

$$\alpha \left(1 - \frac{\mu'}{\mu(1-\alpha) + \alpha\mu' + v} \right).$$

Abnahme an der Anode:

$$\alpha' \left(1 - \frac{v}{\mu(1-\alpha) + \alpha\mu' + v} \right).$$

μ Beweglichkeit des Wasserstoffions,
 μ' „ der Aktivität,
 v „ des Chlors.

$$\alpha = \frac{\text{konz. der Aktivität}}{\text{konz. der Säure}}, \quad \alpha' = \frac{\text{konz. der aktiven Chlorionen}}{\text{konz. der Säure}}.$$

Da man α und α' , auch α/α' nicht bestimmen kann, so läßt sich nichts weiteres über die Beweglichkeit der gelösten Aktivität aussagen. Höchstens nur soviel, daß sie auch in diesem Fall ein ausgeprägtes elektrochemisches Verhalten zeigt.

Es wäre schwer, alle die mitgeteilten Versuche mit der Hypothese zu erklären, daß die induzierte Aktivität nur ein Zustand ist. Zustand ist immer an Materie geknüpft und hier wäre es manchmal schwer, eine Materie zu finden, die entsprechendes Verhalten zeigt, z. B. bei der Elektrolyse der Salzsäure mit 0,45 Volt. Es ist kein bekanntes Ion in der Lösung vorhanden, das sich bei so niedrigem Potential an der Kathode abscheidet. Die materielle Existenz der Emanation und induzierten Aktivität ist sehr wahrscheinlich gemacht. Man kann an Edelgase denken, die ähnliches Verhalten wie der Wasserstoff zeigen.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die durch direkte Thoremation induzierten Metalle zeigen alle durch das gleiche Exponentialgesetz bedingten Abfall.
2. Palladium scheint die Emanation zu absorbieren.

3. Die Aktivität bleibt nach Auflösung der Metalle auch an den Ionen haften, das wieder ausgefüllte Metall gab aktiven Niederschlag.

4. Die induzierte Aktivität kann von den induzierten Blechen gelöst und durch Elektrolyse an der Kathode erhalten werden, an der Anode nur dann, wenn das Anion gebunden wird.

5. Aus diesen keine Spur Thor enthaltenden Lösungen konnten aktive Metallniederschläge ausgefällt werden.

6. In aktive Lösung getauchtes Cu, Sn, Pb, Ni, Fe, Cd, Zn, Mg, Al wurden aktiv, Pt, Pd, Ag blieben inaktiv.

7. Aus dem verschiedenen Abfall der durch Metalle ausgefällten Aktivitäten wurden Schlüsse auf die Zusammensetzung der induzierten Aktivität gezogen und Teilen von ihr Plätze in der Spannungsreihe angewiesen. Der Hauptbestandteil, der den natürlichen Abfall der induzierten Aktivität bildet, liegt zwischen Cu und Pb in der Nähe des Wasserstoffs. Edlere, schneller abfallende mehrere $\frac{1}{10}$ Volt höher.

8. Die induzierte Aktivität scheint eine Art Überspannung am Ag und Cu zu zeigen.

9. Die materielle Natur der induzierten Aktivität ist hierdurch wahrscheinlich gemacht.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, Hrn. Prof. Nernst für die Anregung zum Arbeiten auf diesem Gebiet, sowie für sein Interesse an dem Fortgange der Arbeit meinen aufrichtigsten und ergebensten Dank auszusprechen.

Göttingen, Phys.-chem. Institut, Juli 1903.

(Eingegangen 26. Juli 1903.)