

11. *Über induzierte Radioaktivität;* *von K. A. Hofmann, L. Gonder und V. Wölfl.*

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Bekanntlich¹⁾ werden alle Gegenstände, die sich in einem abgeschlossenen Raum in der Nähe eines nicht luftdicht verschlossenen Radiumpräparates befinden, allmählich aktiv, das heißt sie senden nach der Entfernung des erregenden Radiumsalzes Becquerelstrahlen aus, deren Intensität im Verlaufe einiger Tage bis zur Unmerklichkeit abnimmt.

Nach dem Vorgange von Rutherford²⁾, der diese aktivierende Eigenschaft an der Thorerde genauer untersuchte, nimmt man gegenwärtig fast allgemein an, daß aus dem aktiven Präparat eine gasförmige *Emanation* herausdiffundiert, die sich wie eine „riechende Substanz“ im Raume ausbreitet und sich an allen Objekten, namentlich an solchen, die auf ein negatives Potential geladen sind, ansetzen kann. Bei solcher Konzentration an einer Kathode erleidet die Emanation eine Veränderung; denn während die Wirksamkeit der gasförmigen Thoriumausströmung in ca. 1 Minute auf die Hälfte sinkt, geschieht dies bei der an festen Materien induzierten Aktivität erst innerhalb 11 Stunden. F. von Lerch³⁾ hat neuerdings gefunden, daß alle durch Thoremanation induzierten Metalle ihre Aktivität nach dem gleichen Exponentialgesetz verlieren, und daß auch nach Auflösung der Metalle die Aktivität an den Ionen haften bleibt. Er konnte die induzierte Aktivität durch Säuren von den Metallblechen fortlösen und durch Elektrolyse dieser Lösung zeigen, daß der Hauptbestandteil in der Spannungsreihe zwischen Kupfer und Blei in der Nähe des Wasserstoffs Platz findet.

1) Z. B. Compt. rend. 132. p. 548. 1901; P. Curie, Physik. Zeitschr. 4. p. 305. 1903.

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

3) F. von Lerch, Ann. d. Phys. 12. p. 745. 1903.

Außer durch Vermittelung der gasförmigen Emanation kann man Metalle und ihre Verbindungen auch dadurch aktivieren, daß man sie mit dem primär aktiven Stoff, z. B. Radiumsalz, in Lösung vermischt und nach einigen Tagen durch ein Fällungsreagens von dem Radium wieder trennt. Diese Aktivierungen¹⁾ unterscheiden sich von den eingangs erwähnten nicht nur durch eine meist viel größere Anfangsintensität, sondern namentlich auch durch eine ungleich viel längere Wirkungsdauer, die nicht nach Stunden oder Tagen, sondern nach Wochen und Monaten zählt, so daß man zweifeln muß, ob auch hier dieselben Emanationen die Aktivierung übermitteln, wie in den vorhergehenden Fällen. Wenn die schließlich in Elektronen und Helium zerfallende Radiumemanation²⁾ ein Bruchstück des Radiums ist, dann kann man vermuten, daß aus diesem zuvor noch andere nicht flüchtige Gebilde entstehen, die erst späterhin in die gasförmige Emanation übergehen. Solche der Muttersubstanz noch näher stehende Gebilde könnten dann die Aktivierungen in Lösungen bewirken.

Von diesem Gesichtspunkte aus haben wir eine Reihe von Versuchen begonnen, die zwar noch zu keiner endgültigen Lösung der schwebenden Frage führten, deren gegenwärtige Resultate aber doch schon einiges Interesse bieten können. Als aktivierende Stoffe benutzten wir Uran, Radium, Radioblei und Radiowismut, zu deren Charakteristik die folgende Mitteilung gleichfalls Beiträge liefert.

Aktivität des Urans und seine induzierende Kraft.

Bekanntlich³⁾ lassen sich Uransalze durch teilweise Kristallisation oder Lösung in Fraktionen zerlegen, deren Wirksamkeit große Unterschiede aufweist. Wenn man z. B. Uranyl-

1) A. Debierne, *Compt. rend.* **131.** p. 133. 1900; H. Becquerel, *Compt. rend.* **133.** p. 977. 1901; K. A. Hofmann u. V. Wölfl, *Ber. Deutsch. chem. Gesellsch.* **36.** p. 1044. 1903; B. v. Lengyel, *Ber. Deutsch. chem. Ges.* **33.** p. 1237. 1900.

2) W. Ramsay u. F. Soddy, *Proc. Roy. Soc.* **72.** p. 204. 1903; *Chem. News* **88.** p. 100. 1903; *Physik. Zeitschr.* **4.** p. 651. 1903.

3) W. Crookes, *Proc. Roy. Soc.* **66.** p. 406. 1900; K. A. Hofmann u. E. Strauss, *Ber. Deutsch. chem. Gesellsch.* **33.** p. 3126. 1900; F. Soddy, *Proc. Chem. Soc.* **18.** p. 121. 1900.

nitrat wiederholt mit siedendem Äther extrahiert, so erhält man im Rückstand verstärkt aktives Uran (α und β), während aus den Extrakten Uranpräparate mit stark verminderter Aktivität (α und β) hervorgehen. Läßt man Uranylkaliumoxalat aus wässriger Lösung teilweise auskristallisieren, so häuft sich die β -Aktivität in den ersten Ausscheidungen an. Wir versuchten auch durch teilweisen Säureentzug und hierdurch bedingte teilweise Fällung von Uranoxyd eine Zerlegung herbeizuführen. Zu diesem Zweck wurden 800 g Urannitrat in 4 Liter Wasser in einer großen Schale mit Rührwerk erhitzt und durch einen Strom von 3 Amp. an der in der Mitte des Flüssigkeitsspiegels befindlichen Kathode die Salpetersäure in Form von Stickoxyden etc. allmählich entfernt. Die zunächst ausfallenden Teile des Uranoxydes hatten keine nachweisbare β -Aktivität mehr, während diese in den zuletzt noch gelöst bleibenden Anteilen zunahm. Hinsichtlich der α -Aktivität waren die Unterschiede nicht nennenswert. Auch durch partielle elektrolytische Reduktion von Uranylsulfat zu Urano-sulfat und nachfolgende Abscheidung des letzteren mit Oxalsäure konnte die β -Aktivität in den Filtraten verstärkt werden.

So schien mir und Hrn. Ducca die Aussicht geboten, das Uran in eine inaktive und in eine verstärkt wirksame Komponente zu zerlegen. Aber nach einigen Monaten hatten alle Partien wieder den gleichen Aktivitätsgrad (α und β) erreicht wie das nicht verarbeitete Ausgangsmaterial. Die Trennung war also nur scheinbar gelungen und die Verschiebung der Wirksamkeit nur temporär. Auch die subtilsten Versuche, aus dem Uran durch chemische Umsetzungen dauernd inaktive Präparate zu gewinnen, blieben erfolglos. Selbst aus den sehr zahlreichen uranhaltigen Mineralien, Bröggerit, Pechblende, Cleveit, Euxenit, Samarskit, Fergusonit, Xenotim, Thorit, Orangit, Äschynit, Monazit, in denen der Prozentsatz an Uran von 70 bis 0,05 variiert, erhielten wir nach vollständiger Reinigung Präparate, die schließlich gleich stark α und β wirksam waren. *Demnach ist das Uran ein radioaktives Element.* Die Annahme, daß minimale Spuren von Radium die Aktivität der Uranpräparate bewirkten, ist haltlos, denn durch Fällen eines Gemisches von Uranchlorid und Baryumchlorid mit Schwefelsäure müßte das Radium mit dem Baryum ausfallen und man würde

so eventuell bei Wiederholung dieser Operation schließlich radiumfreies, d. h. inaktives Uran gewinnen. Aber wie schon Becquerel¹⁾ fand und wir bestätigen können, wird das Uran auch bei diesem Verfahren nur vorübergehend geschwächt. Nach einigen Monaten erlangt es von selbst seine frühere Wirksamkeit wieder.

Zu den nun folgenden Versuchen wurde das Uran als Doppelsalz mit kohlensaurem Ammon unter Zusatz von Schwefelammon gelöst, aus dem Filtrate nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Ammoniak gefällt, mit Schwefelammon ausgewaschen und in Chlorid übergeführt. Da bei den folgenden Aktivierungsversuchen zur Trennung vom Uran Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure, Oxalsäure verwendet wurden, so mußten auch die minimalsten Spuren von hierdurch fällbaren aktiven Beimengungen aus unserem Uran entfernt werden. Dies geschah der Reihe nach durch Beimischen von inaktivem Blei, Baryum und Yttriumsalz und Fällung dieser Zusätze durch die genannten Reagentien. Danach konnten also weder Radium, noch Radioblei, Radiotellur, Radiowismut oder Aktinium mehr in dem Filtrate vorhanden sein. Aus diesem wurde das Uran als Nitrat gewonnen und in Portionen von 20 g mit $\frac{1}{2}$ g des zu aktivierenden Stoffs vier Wochen lang in konzentrierter wässriger Lösung erhalten. Die Trennung erfolgte nach den bei den einzelnen Fällen angedeuteten bekannten Methoden der quantitativen Analyse.

Baryum als Sulfat gefällt erwies sich gleich nach dem Trocknen hinsichtlich der α - und β -Wirkung ca. 3 mal so kräftig als Uranoxyduloxyd. Nach Verlauf von acht Monaten war die α -Aktivität nur eben noch bemerkbar. Blei als Sulfid oder Sulfat, Wismut oder Sulfid oder Oxychlorid getrennt, erlangten die α - und β -Stärke des Uranoxydes. Nach sechs Wochen war die β -Wirkung fast verschwunden, die α -Aktivität hatte aber noch nicht bis zur Hälfte abgenommen. Erst nach einem Jahre war am Elektroskop kein Einfluß mehr zu beobachten.

Von den seltenen Erden wurde Thorerde aus Gadolinit, wie schon früher²⁾ mitgeteilt, sehr kräftig und anhaltend aktiviert.

1) H. Becquerel, Compt. rend. 133. p. 977. 1901.

2) K. A. Hofmann, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellschaft. 36. p. 3093. 1903.

Cer, Lanthan, Didym, Erbium als Oxalate gefällt und verglüh't übertrafen das Uranoxyd nur wenig, ebenso Calcium und Strontium als Oxalate abgeschieden. Beim Aufbewahren in verschlossenem Gefäß verschwand zuerst die β -Aktivität, während am Elektroskop noch nach Monaten eine zerstreuende Wirkung zu beobachten war.

Palladium, Platin und Quecksilber als Sulfide gefällt waren auch nach zweimonatlichem Verweilen in einer Lösung mit der 200 fachen Menge Uransalz sehr schwach aktiv, höchstens $\frac{1}{5}$ von der α - und β -Wirkung des Urans. Gold und Tellur als Metalle abgeschieden, besaßen nur spurenweise Aktivität. Eisen als Oxalat, Titan aus heißer schwefelsaurer Lösung als Metasäure gefällt, Zirkonerde durch Natriumthiosulfat, Thonerde durch Ammonkarbonat und Berylliumhydroxyd mit Natronlauge getrennt, erwiesen sich gleich nach dem Trocknen als inaktiv.

Über den Vorgang der oben genannten Aktivierungen könnte man sich zunächst die Ansicht bilden, daß das aus dem Uran stammende aktivierende Agens die Eigenschaften eines selbständigen Metallions habe und durch das angewandte Fällungsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure, Oxalsäure niedergeschlagen und so dem betreffenden Sulfid, Sulfat oder Oxalat beigemengt werde. Dem widerspricht aber die sehr verschiedene Stärke der Aktivität bei den durch dasselbe Reagens erhaltenen Ausscheidungen. Man vergleiche z. B. Bleisulfid und Wismutsulfid einerseits mit den Sulfiden von Palladium, Platin und Quecksilber andererseits, oder die Oxalate der seltenen Erden mit dem Ferrooxalat.

Nicht das Fällungsmittel, sondern die Natur des beigemischten an sich inaktiven Metalles ist ausschlaggebend für den Aktivitätsgrad des Niederschlages. Da zudem Blei sowohl als Wismut, nach verschiedenen Methoden abgeschieden, keinen nennenswerten Unterschied zwischen Sulfat, Sulfid oder Oxychlorid erkennen ließen, muß man schließen, daß das aktivierende Agens sich an das Metallatom heftet, und zwar schon in der Lösung, also wohl an dessen Ion. Demgemäß ist es auch gleichgültig, welches von zwei zugleich anwesenden Metallen zuerst gefällt wird, das für sich einzeln stärker aktivierbare Metall wird auch aus einem Gemisch unabhängig von der

Reihenfolge der Abscheidung stärker aktiv erhalten als das außerdem noch zugesetzte weniger aktivierbare Element.

Z. B. wurde von einem Gemisch aus 500 Teilen Urannitrat, 0,12 Teilen Baryumchlorid und 0,12 Palladiumchlorür nach 20 Tagen die eine Hälfte zunächst mit Schwefelwasserstoff, dann das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt; das Palladiumsulfür bewirkte am Elektroskop den Spannungsabfall von 100 Volt in 1' 35'', das Baryumsulfat in 9''.

Aus der anderen Hälfte wurde zuerst das Baryum als Sulfat, dann aus dem Filtrate das Palladium als Sulfür abgeschieden: Baryumsulfat entlud in 12'', Palladiumsulfür in 1 Min. 32 Sek. Die Reihenfolge der Trennung ist demnach gleichgültig, aber die Natur des Metalles ist bestimmend für die Höhe der induzierten α -Aktivität. Dasselbe gilt auch für die β -Wirksamkeit, wie uns die Prüfungen gegen die photographische Platte zeigten.

Der sehr geringen Aktivierbarkeit der Edelmetalle im gelösten Zustande entspricht auch das nach monatelangem Eintauchen der blanken Streifen von Palladium, Platin und Silber in konzentrierte Uranchloridlösung erhaltene Resultat. Die schließlich erlangte α - und β -Aktivität war kaum nachweisbar.

Mit *radiumhaltigem Baryumchlorid* von einer Intensität gleich ca. 1500 Uraneinheiten wurden an Palladium, Iridium und Blei vergleichende Aktivierungsversuche vorgenommen, aus denen sich ergab, daß dieses bedeutend stärker induziert wird als jene. Unter gleichen Bedingungen wurden diese Elemente als Chloride mit dem radiumhaltigen Bromid gemischt und nach 14 Tagen als Sulfide gefällt, sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Die Zeiten, innerhalb derer am Elektroskop ein Spannungsabfall von 100 Volt erfolgte, waren: für Bleisulfid 7'', Palladiumsulfür 35'', Iridiumsulfür 90''. Die β -Aktivitäten standen ungefähr im Verhältnis von 4:2:1.

Ganz anders als bei den Aktivierungen mit Uran oder Radiumsalz wird die Reihenfolge der Metalle, wenn diese mit Radioblei oder Radiowismut induziert werden.

Um möglichst nahe an die bei Uran gegebenen Verhältnisse heranzukommen, wurden keine konzentriert aktiven Radiobleipräparate verwendet, sondern einfach das aus Pechblende

durch oft wiederholte Fällung mit Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure, Ammoniak, Schwefelammon gewonnene Blei benutzt. Zur Lostrennung vom Wismut-Polonium diene das von Classen¹⁾ angegebene Verfahren. Die α - und β -Aktivität dieses zum Unterschied vom gewöhnlichen inaktiven Blei mit Radioblei bezeichneten Materiales kommt der des Uranoxydes ungefähr gleich. Doch kann man²⁾ durch Ausziehen des Chlorides mit Salzsäure, Eindampfen des Filtrates und Auskochen mit Spirit in den löslichsten Anteilen die α -Wirksamkeit bis auf 3500 Einheiten steigern. Die β -Aktivität erscheint in diesen Partien nur vorübergehend sehr verstärkt, kann aber dauernd konzentriert werden in den beim Umkristallisieren aus reinem Wasser zuerst ausfallenden Chloridkristallen oder in dem aus einer Nitratlösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zuerst niedergeschlagenen Sulfat. Aller Wahrscheinlichkeit nach sitzt der Aktivität liefernde Stoff in diesen schwerst löslichen Teilen, da ihnen α - und β -Wirksamkeit nur vorübergehend genommen werden können und sich stets von selbst wieder ersetzen. Die Möglichkeit, daß Spuren von Radium oder Aktinium hierbei eine Rolle spielen, ist vollkommen ausgeschlossen, da die α - und die β -Aktivität an den konzentrierten Präparaten viel zu hohe Beträge erreicht und die sorgfältigsten Reinigungsmethoden nicht nur keine Schwächung, sondern sogar eine Verstärkung herbeiführen. So wird durch elektrolytische partielle Ausscheidung des Dioxydes an einer Platinanode aus der warmen Nitratlösung nach 20 maliger Wiederholung die α - und die β -Aktivität allmählich dauernd gesteigert, während Radium, Aktinium oder Emanium hierbei in Lösung bleiben und somit schließlich entfernt werden müßten. Über diese Versuche und über die speziell chemischen Details soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Durch nicht konzentriert aktives, sondern nur von heterogenen Stoffen befreites Radiobleisalz werden ganz außerordentlich kräftig induziert die Metalle Iridium, Palladium, Rhodium und Platin, wenn sie mit diesem als Chloride gelöst

1) J. Classen, *Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie* 1. p. 106. 1901.

2) Über derartige Methoden vgl. z. B. *Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch.* 36. p. 1044. 1903.

drei Wochen lang in Berührung bleiben und danach durch Formalin oder Hydroxylamin abgeschieden werden. Die α -Aktivität des Iridiums übertrifft die des Ausgangsmateriales um das Hundertfache und kann noch viel höher gesteigert werden durch Verwendung sehr großer Mengen Bleisalz bei wenig Iridium. Dieser Übergang von niederer zu sehr hoher Konzentration spricht entschieden mehr für die stoffliche als energetische Natur der α -Aktivität.

Die Entladungszeiten der unter völlig gleichen Bedingungen mit nur wenig Radiobleisalz aktivierten Metalle standen für 100 Volt Spannungsverlust im Verhältnis: Ir, Rh, Pd, Pt wie 5:15:18:20 Sek.

Bei Zimmertemperatur verschwindet die anfänglich gegen 20 Uraneinheiten betragende β -Aktivität innerhalb sechs Wochen, die α -Aktivität erst nach Jahresfrist. Ihr Abfall erfolgt so langsam, daß wir erst nach Ablauf von 14 Tagen einen nach wenigen Sekunden zählenden Unterschied gegenüber dem Anfangswert beobachten konnten.

Bei voller Rotglut wurde die α -Aktivität sogleich verflüchtigt, während die durchdringende Wirksamkeit hierbei nur wenig abnahm. Beide sind also voneinander unabhängig und man hat bei den Induktionsvorgängen zwischen α - und β -Agens wohl zu unterscheiden. Damit steht auch die Tatsache im Einklang, daß Gold, Silber und Quecksilber aus ihren mit Radiobleinitrat gemischten Salzen durch Reduktionsmittel als sehr stark α induzierte Metalle gefällt werden, ohne jedoch selbst gleich nach der Abscheidung auf der photographischen Platte nachweisbare β -Strahlung zu zeigen.

Man könnte nun vermuten, daß die auffallend große Aktivierbarkeit der Platinmetalle in den vorerwähnten Versuchen mit ihrer Fähigkeit, im fein verteilten Zustande Gase oder Dämpfe zu absorbieren, im Zusammenhang stünde und danach das aus dem Blei übergehende Agens für einen der Radium- oder Thoremation ähnlichen gasförmigen Stoff ansehen. Dem widerspricht aber die Tatsache, daß beim Überführen des als aktiviertes Metall gefällten Platins in Chlorür die Entladungszeiten für 100 Volt Spannungsabfall sich nur im Verhältnis von 3:8 Sek. änderten. Auch zeigte Platin als Metall gefällt keine stärkere α -Wirkung als das aus einem

anderen Teil derselben Lösung nach der mit Schwefelsäure erfolgten Fällung des Bleies durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagene Sulfid. Demnach kann von einer Okklusion der Aktivität im Sinne eines Gases nicht die Rede sein und man kann auch folgern, daß wie bei den Versuchen mit Uran, so auch hier nicht die Fällungsmethode, sondern die individuelle Natur des zu aktivierenden Metallatoms für den Effekt entscheidend ist.

Wismut kann als Salz in Lösungen von Radiobleinitrat bis auf mehrere Hundert Uraneinheiten aktiviert werden, wenn das Bleisalz in großem Überschuß zur Anwendung kommt und die Trennung durch Abscheidung des Wismuts als basisches Nitrat erfolgt. Wird dieses in wenig Salpetersäure gelöst und durch Zusatz von Wasser teilweise ausgefällt, so findet eine Anhäufung der α - und β -Aktivität im ersten Niederschlage ebenso statt wie dies die Curies für ihr Polonium fanden. Wie dieses, verliert auch das durch Radiobleinitrat induzierte gewöhnliche Wismut beim Aufbewahren die anfangs sehr bedeutende β -Aktivität nach einigen Wochen, während die α -Aktivität nur langsam abnimmt und auch nach Jahresfrist noch recht deutlich ist.

Durch einen Überschuß an Wismutsalz kann man die Radiobleipräparate vorübergehend entaktivieren, aber nach einigen Tagen treten die α - und β -Wirkungen wieder auf und schließlich erlangt das Blei seine anfängliche Stärke zurück.

Um nun entscheiden zu können, ob bei dieser Selbstaktivierung das Blei von außen her beeinflußt wird oder ob die Fähigkeit in den Atomen selbst liegt, wurde das Sulfid eines durch Wismut eben entaktivierten Bleipräparates in kleine Gläschen verteilt, die dann in luftdicht schließenden Zylindern von Glas, Kautschuk, Paraffin, Messing, Blei, Eisen 14 Tage lang aufbewahrt wurden. Hr. A. Neumayer, Telegraphenverwalter in München, kam bei diesen Versuchen zu dem Resultat, daß ganz unabhängig von der Umgebung alle Teile des Sulfids gleichmäßig und gleichschnell ihre α - und β -Aktivität wiedergewannen, so daß man die Quelle der Wirksamkeit in dem Präparat selbst zu suchen hat.

Tellur wurde in salpetersaurer Lösung mit der 20fachen Menge Radiobleichlorid gemischt und nach 20 Tagen aus dem

Filtrate von dem mit Alkohol und Schwefelsäure gefällten Blei durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Nach dem Trocknen mit Alkohol und Äther zeigte dieser Tellurschwefel eine α -Aktivität von 15 Uraneinheiten, die β -Aktivität war der des Urans ungefähr gleich, verschwand aber innerhalb sechs Wochen vollständig, während die Wirksamkeit am Elektroskop innerhalb dieser Zeit erst auf $\frac{1}{3}$ ihres Anfangswertes gesunken war.

Die Erdalkalien Kalk, Strontian und Baryt wurden als Nitrate mit der zehnfachen Menge Radiobleinitrat 8 Tage lang in Lösung belassen. Die Fällung geschah aus dem Filtrate des mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagenen Bleies durch Zusatz von überschüssigem Ammonoxalat. Die Zeiten, innerhalb derer diese Oxalate verglichen mit Uranoxyd einen Spannungsabfall von 100 Volt bewirkten, verhielten sich: Kalk : Strontian : Baryt : Uran wie 130 : 120 : 110 : 110 Sek. Demnach kommt die α -Aktivität des so induzierten Baryums der des Urans gleich, während die beiden anderen Erdalkalimetalle weniger kräftig aktivierbar sind. β -Aktivität konnte nur am Baryumoxalat, und zwar ungefähr von Uranstärke nachgewiesen werden.

Nach dem Vorhergehenden lassen sich die durch radioaktives Blei induzierbaren Metalle in eine Reihe ordnen, an deren oberem Ende Iridium, Rhodium, Palladium, Platin stehen, während die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Baryum weit weniger aktivierbar sind.

Im Gegensatze hierzu stehen von den durch Uran induzierbaren Elementen die Erdalkali- und die Erdmetalle obenan, während die Platinmetalle den Schluß bilden. Da in beiden Reihen dieselben Fällungsmittel verwendet wurden, so können die Unterschiede nicht auf diese zurückgeführt werden; man muß vielmehr folgern, daß zwischen den vom Uran einerseits, vom Radioblei andererseits ausgehenden α - und β -Agentien ein charakteristischer Unterschied hinsichtlich ihrer Affinität zu den Metallen besteht.

Dieselbe Affinität äußert sich auch wenn die Metalle nicht als Ionen, sondern als feste Stücke den Lösungen der aktivierenden Stoffe geboten werden.

Aus Lösungen des sorgfältig gereinigten, aber nicht konzentrierten Bleichlorides der Pechblende (Aktivität ca. eine Uran-

einheit) nehmen die Edelmetalle Palladium, Iridium, Silber und in geringerem Grade auch Platin und Gold so viel Aktivität auf, daß bei großem Überschuß des aktivierenden Salzes und mehrtägigem Verweilen in der auf ca. 60° erwärmten Flüssigkeit die Intensität der α -Strahlung eines solchen Blechstreifens bis zu 3000 Uraneinheiten steigen kann. Diese Induktion ist so nachhaltig, daß auch nach Monaten noch sehr schöne Effekte am Elektroskop oder dem Sidotschen Blendenschirm erzielt werden können. Da zudem diese Metallbleche viel leichter gehandhabt werden können als Radiumpräparate oder dergleichen, so empfiehlt sich ihre Anwendung bei Demonstrationen. Eine vor 18 Monaten auf ca. 2000 Uraneinheiten induzierte Palladiummünze (Grahammedaille) besitzt heute noch über 100 Einheiten an α -Aktivität. Dagegen verschwindet die anfangs vorhandene β -Aktivität (ca. doppelt so stark wie die des Urans) innerhalb weniger Wochen. Beim Erhitzen zur hellen Rotglut geht die α -Wirkung in wenigen Sekunden verloren, so daß man glauben könnte, sie werde von einem okkludierten gasförmigen Stoffe veranlaßt; aber die folgenden Versuche widersprechen einer solchen Annahme entschieden. Es zeigte sich nämlich, daß wasserstofffreies Palladium ebenso stark aktiviert wird als das elektrolytisch mit Wasserstoff beladene Metall. Entzieht man wasserstoffhaltigem aktivierten Palladium den Wasserstoff durch Erwärmen im Vakuum, so tritt doch kein bemerkenswerter Verlust an Aktivität ein. Löst man stark aktiviertes Palladiumblech in Königswasser und dampft das Chlorid zur Trockne ein, so nimmt zwar die α -Aktivität bedeutend ab, aber sie bleibt auch nach der Reduktion des Chlorides zu Metall (mittels Formalin) noch auf ca. 10 Uraneinheiten. Die von Anfang an relativ geringe β -Wirkung (ca. $2 \times$ Uranoxyd) wird von solcher Umsetzung kaum beeinflußt. Daß die α -Aktivität nach der Umwandlung geringer erscheint als zuvor, erklärt sich zur Genüge aus der vollkommenen Veränderung der Oberfläche. Die dabei in die Tiefe gelangenden α -Teilchen können nicht mehr austreten, während für die durchdringenden β -Strahlen ein solches Hindernis weniger in Betracht kommt. Da nur die an der Oberfläche sitzende α -Aktivität nach außen wirken kann, ist natürlich die Dicke des zu induzierenden Blechstreifens für

den Endbetrag gleichgültig. So kann man z. B. einen auf Glas niedergeschlagenen dünnen Silberspiegel ebenso kräftig aktivieren wie eine dicke Silberplatte von gleicher Fläche.

Da die Aktivität durch chemische Umsetzungen nicht entfernt wird, kann sie auch nicht nach Art eines okkludierten Gases an dem Metall haften, sondern sie muß an dessen Atome in irgend einer Weise gebunden sein.

Man könnte glauben, daß bei der Aktivierung der in Radiobleichloridlösung getauchten Metalle elektrolytische Vorgänge eine Rolle spielten. Dann ließe sich aber nicht einsehen, warum gerade die elektromotorisch wenig wirksamen Edelmetalle so sehr stark aktiviert werden; auch müßte im Gegensatz zu unserer Erfahrung zwischen ausgeglühtem und mit Wasserstoff gesättigtem Palladium ein wesentlicher Unterschied bestehen; es wäre ferner zu erwarten, daß Wismutmetall in der Radiobleisalzlösung stärker aktiv würde als die Edelmetalle. Aber ein blanker Wismutkristall veränderte innerhalb 8 Tage sein Aussehen nicht und nahm nur geringe α - und β -Aktivität an, die kaum den 100^{sten} Teil eines unter gleichen Umständen aktivierten und gleichfalls blank gebliebenen Palladiumbleches betrug. Aus diesem Versuch erhellt auch sehr deutlich der Unterschied zwischen Radioblei und Polonium oder Radiotellur; denn in den letzteren beiden wird, wie Marckwald fand und wir unbedingt bestätigen können, ein Wismutkristall äußerst heftig α -aktiv.

Ein blankes Bleiblech wurde in einer Radiobleichloridlösung oberflächlich trübe und nahm innerhalb 48 Stunden sehr bedeutende α - und β -Aktivität an. Letztere war nach jahrelangem Aufbewahren in einer zugeschmolzenen Glasröhre verschwunden, die α -Aktivität war noch mehrere Einheiten stark. In diesem Falle scheint eine elektrolytische Abscheidung radioaktiver Atome stattgefunden zu haben, doch gehören, wie das Abklingen schließen läßt, diese nicht der primär aktiven Substanz an, sondern sind nichts anderes als aktivierte Bleiatome. Solche müssen ja in einer viel gewöhnlichen Blei enthaltenden Radiobleilösung in Menge vorhanden sein, und man kann von vornherein annehmen, daß sie durch die Aufnahme des aktivierenden Agens im Verhältnis zu gewöhnlichen Bleiionen an Haftintensität verloren haben: edler geworden sind.

Zu den Aktivierungsversuchen mit *Wismut-Polonium* diente ein Material aus den bei der Fällung des radioaktiven Bleisulfates erhaltenen Filtraten. Diese wurden mit Schwefelammon gefällt, ausgewaschen, als Chlorid in salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Sulfid mit verdünnter Salzsäure und danach mit Schwefelammon von allen löslichen Teilen befreit, dann mit Salzsäure unter schließlichem Zusatz von Salpetersäure eingedampft und mit viel Wasser wiederholt ausgekocht. Das zurückbleibende Oxychlorid mußte zur vollständigen Beseitigung von Radium, Radioblei, Radiotellur und Aktinium nochmals dem ganzen Reinigungsverfahren unterworfen werden und verlor hierbei, wie überhaupt bei längerem Aufbewahren, sehr viel an α -Strahlung. Die β -Strahlung verschwand schon einige Wochen nach der Lostrennung des Poloniums vom Radioblei und konnte weder durch elektrische Einflüsse wie Kathodenstrahlen, Teslaschwingungen, Glimmentladung noch durch Zumischen von inaktivem Blei und mannigfache chemische Verarbeitungen wieder hervorgerufen werden. Auch bei den Aktivierungen ging die im Polonium noch vorhandene α -Aktivität unverändert auf andere Metalle über, so daß eine auch nur teilweise Umwandlung von α - in β -Aktivität nicht bewirkt werden konnte.

Um einen Vergleich mit den vorhergehenden Resultaten zu ermöglichen, benutzten wir Poloniumpräparate, deren α -Aktivität nur wenige Uraneinheiten stark war.

Die Platinmetalle, voran Iridium, dann Palladium und Platin als Chloride wurden in salzsaurer Lösung durch den 50fachen Überschuß an Wismut-Poloniumsalz sehr stark aktiviert, so daß sie gleich nach der Abscheidung mittels Ameisensäure oder Hydrazinsulfat am Elektroskop gegen 100 α -Uraneinheiten äußerten. Um aber mit Sicherheit alles Wismut zu entfernen, lösten wir die Metalle in Königswasser, dampften fast zur Trockne ein und fällten aus dem wässerigen Filtrate die Platinmetalle abermals durch Hydrazinsalz.

Trotz dieser Umsetzung war die α -Aktivität noch ca. 40 mal so bedeutend wie die des Uranoxydes. Das Abklingen bis auf $\frac{1}{10}$ des anfänglichen Wertes dauerte 4—5 Monate.

Nächst den Platinelementen war auch Tellur stark aktivierbar, weniger kräftig das Gold, während Baryum und auf-

fallenderweise auch Blei nach ihrer Trennung vom Wismut nur spurenweise Aktivität besaßen.

In all den Fällen, wo das Wismut–Polonium sehr bedeutende Aktivierung bewirkt hatte, war seine eigene Aktivität fast ganz verschwunden und entwickelte sich auch nach Jahresfrist nicht wieder. Daraus darf man schließen, daß die aus Pechblende nach den bekannten analytischen Methoden *als rein abgeschiedenen Wismutpräparate selbst nicht primär, sondern nur induziert aktiv sind*. Wird gewöhnliches reines Wismut durch Radiobleisalz aktiviert (vgl. p. 623), so verliert letzteres nur vorübergehend seine Wirksamkeit, erlangt sie aber nach einiger Zeit wieder¹⁾; das davon abgetrennte Wismut besitzt anfänglich sehr starke α - und β -Aktivität, von denen letztere schon nach einigen Wochen verschwindet, während die erstere nur sehr langsam abnimmt. Die induzierenden Fähigkeiten von Radioblei selbst und dem damit aktivierten gewöhnlichen Wismut sind denen des aus Pechblende stammenden Poloniums so ähnlich, daß man in diesen Präparaten dasselbe α -Agens annehmen darf; aber als Quelle kann nur das Radioblei angesehen werden. Wie dieses als gelöstes Chlorid die in Form von Blechstreifen eingetauchten Edelmetalle Silber, Palladium und Platin sehr stark aktiviert, so verhält sich auch das Poloniumchlorid in salzsaurer Lösung gegen diese Metalle gleichermaßen wirksam. Ohne daß eine sichtbare Abscheidung auf dem blanken Edelmetall auftritt, erlangen diese eine α -Strahlung von mehreren hundert Einheiten und man kann so mit Hilfe von Wismut–Polonium Silberstreifen derart induzieren, daß am Sidotschen Blendenschirm starkes Aufleuchten sichtbar wird.

Nur gegen blankes metallisches Wismut zeigt sich ein auffallender Unterschied insofern, als dieses Metall in Radiobleichloridlösung weit schwächer aktiviert wird, als in einer Lösung von nur wenig wirksamem Wismut–Poloniumchlorid. Dennoch darf man in beiden das gleiche α -Agens annehmen; denn wenn man gewöhnliches, also an sich inaktives Wismut-

1) Einfluß von Kathodenstrahlen vgl. Hofmann, Korn und Strauss, Ber. Deutsch. chem. Gesellschaft. **34**. p. 407. 1900; **35**. p. 1455. 1900; Compt. rend. **136**. p. 1312. 1903.

chlorid in Lösung mit Radiobleisalz induziert und dann in bekannter Weise trennt, so kann man mit diesem induzierten Wismut in salzsaurer Lösung einen eingehängten Wismutkristall so stark aktivieren, wie mit Poloniumchlorid. Der Wismutkristall verliert dabei seine rötlich silberweiße Oberfläche und nimmt eine dunklere Bronzefärbung an, woraus man auf einen elektrolytischen Vorgang schließen darf. Daß ein Wismutkristall aus einer Lösung von aktiven Bleiionen diese nicht ausfällt, erklärt sich aus der Stellung der beiden Metalle in der Spannungsreihe; er wird demnach nur induziert werden unter allmählicher Aufnahme des α -Agens, wozu das Wismutmetall augenscheinlich weniger befähigt ist als die Platinmetalle. Aus einer Lösung von aktivierten und damit wohl auch elektromotorisch veränderten Wismutionen können diese durch reines Wismutmetall niedergeschlagen werden. Dazu ist natürlich das stärker elektropositive Bleimetall noch besser befähigt und man kann in der Tat Bleiblechstreifen durch Einhängen in salzsaure aktive Wismutchloridlösung binnen 12 Stunden auf mehrere hundert Uraneinheiten α -aktivieren. Die Oberfläche wird dabei dunkel und die Ausscheidung von Wismut auf dem Blei läßt sich analytisch leicht feststellen. Bei der Abtrennung der relativ geringen Menge Wismut als basisches Nitrat oder basisches Chlorid bleibt fast die ganze Aktivität an diesen Stoffen haften, während das Bleinitrat oder Chlorid nur spurenweise aktiv erscheint. Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß metallisches Blei imstande ist, aktivierte Wismutionen auszuschcheiden, d. h. ihrer elektrischen Ladungen zu berauben, daß es aber die α -Aktivität den Wismutatomen nicht nehmen kann.

Wie die Aktivierung eines Wismutstückes oder eines Bleibleches in einer sorgfältig gereinigten aktiven Wismutlösung, so beruht auch die von Marckwald entdeckte Aktivierung eines Wismutstäbchens in der salzsauren Lösung von nicht gereinigtem Polonium auf einem elektrolytischen Prozeß; doch wird hierbei vorwiegend Radiotellur niedergeschlagen. Auch wir bekamen mit nicht gereinigtem Pechblende-Polonium auf Wismutstäbchen schwarze, sehr stark α -wirksame Abscheidungen, die unverkennbare Tellurreaktionen gaben. Da aber zu unseren weiter oben beschriebenen Versuchen ein

Pechblendewismut verwendet wurde, das durch wiederholtes Waschen mit Schwefelammon etc. von Tellur befreit war, sind die von uns beobachteten Aktivierungserscheinungen nicht vom Radiotellur Marckwalds beeinflußt und rühren lediglich von dem aus Radioblei stammenden und am Wismut haftenden α -Agens her.

Deswegen, weil dieses Agens vielleicht in allen aktiven Schwefelwasserstofffällen tätig ist, diese unter dem Namen Polonium zusammenzufassen, wie A. Debierne¹⁾ vorschlägt, ist nicht zulässig; denn mit Polonium bezeichnete Skl. Curie das von ihr vermutete, analytisch mit Wismut übereinstimmende aktive Element der Pechblende und man darf einen spezifischen Elementnamen unter keinen Umständen für eine Gruppe von Stoffen gebrauchen, die nach ihren analytischen Eigenschaften so scharf verschieden sind, wie Blei, Wismut und Tellur. Wollte man dem Vorschlage Debiernes folgen, so könnte man z. B. mit noch größerem Rechte alle Elemente der seltenen Erden unter der Bezeichnung Gadolinium zusammenfassen.

Sicherlich muß man, um Verwechslungen auszuschließen, die radioaktiven Komponenten des Schwefelwasserstoffniederschlages nach den Namen der Stoffe bezeichnen, an denen sie haften. Die Bezeichnungen Radioblei, Radiowismut, Radiotellur sind frei von jeder Hypothese und für jedermann verständlich.

Zum Schlusse seien die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchung mit den sich anschließenden Folgerungen kurz zusammengefaßt.

Die durch Mischung mit dem primär aktiven Stoff in Lösung und nachfolgende chemisch-analytische Trennung bewirkte Aktivierung — wir wollen sie kurz Ionenaktivierung nennen — unterscheidet sich von der mittels gasförmiger Emanationen auf entferntere Materien übertragenen Induktion durch zum Teil viel bedeutendere Intensität, durch weit größere Dauerhaftigkeit sowie durch einen ausgeprägt elektiven Charakter, derart, daß durch denselben primär aktiven Stoff die verschiedenen Elemente in sehr verschiedenem Grade aktiviert werden.

1) A. Debierne, *Compt. rend.* 139. p. 281. 1904.

Die aktiven Stoffe Uran und Radium einerseits, Radioblei und Radiowismut andererseits sind zur Ionenaktivierung nicht nur absolut, sondern auch relativ verschieden befähigt, insofern als die Reihen der damit aktivierbaren Elemente nach Zahl und Folge der Glieder voneinander abweichen.

α - und β -Aktivität sind verschieden übertragbar und verschwinden aus den aktivierten Objekten nicht mit gleicher Geschwindigkeit; z. B. verliert induziertes Wismut die β -Aktivität trotz großer anfänglicher Intensität innerhalb einiger Wochen, wogegen die α -Aktivität noch viele Monate lang meßbar bleibt. Bei hoher Temperatur entweicht aus aktivierten Platinmetallen die α -Aktivität in wenigen Sekunden, während die β -Aktivität bleibt. Ein Übergang von α - in β -Aktivität konnte weder durch chemische noch durch physikalische Einflüsse bewirkt werden. Bei manchen quantitativ verlaufenden chemischen Umwandlungen erleiden beide Wirkungsarten nur geringe Schwächung, so daß die Aktivierung nicht auf einem der Okklusion von Gasen analogen Vorgang beruhen kann. Durch Fraktionierung der aktivierten Stoffe lassen sich beide Aktivitäten anreichern; beide können beim Übergang von der primär aktiven Materie auf die aktivierbare Substanz von niederer zu höherer Konzentration übergehen.

Über das Wesen der Ionenaktivierung kann man sich vorstellen¹⁾, daß von dem primär aktiven Stoff Teilchen ausgehen, die an den aktivierbaren Atomen und Ionen haften bleiben. Mit den positiven und negativen Elektronen der α - und β -Strahlen oder der Kanal- und Kathodenstrahlen sind diese Teilchen nicht identisch, da sonst Wismutoxyd, Baryumsulfat oder ein Platinmetall durch elektrische Einwirkungen aktiviert werden könnten²⁾; im Gegensatz zu den zahlreichen Versuchsergebnissen der neueren Zeit. Auch wäre nicht einzusehen, warum die α - und β -Elektronen trotz chemischer Umsetzungen am aktivierten Atom haften bleiben, um dann nachträglich mit der ungeheuren Schnelligkeit der Becquerel-

1) Vgl. H. Becquerel, *Compt. rend.* **133**, p. 977. 1901.

2) Nur bei Radiobleisulfat konnte eine Verstärkung der Aktivität unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen nachgewiesen werden; vgl. Hofmann, Korn und Strauss, *Ber. Deutsch. chem. Gesellsch.* **35**, p. 1455. 1902 und *Compt. rend.* **136**, p. 1312. 1903.

strahlen fortzufliegen. Zudem müßte man, um die Unterschiede in den aktivierenden Wirkungen der einzelnen primär aktiven Stoffe verstehen zu können, verschiedene Arten von α - und vielleicht auch von β -Elektronen annehmen, was offenbar unzulässig ist.

Wahrscheinlich sind die bei der Ionenaktivierung wirkenden Teilchen ähnlich wie die gasförmigen Emanationen zusammengesetzte Gebilde, bei deren allmählichem Zerfall α - und β -Elektronen als Becquerelstrahlen ausgesandt werden. Diese Gebilde besitzen zwar insofern keine ausgeprägten analytischen Eigenschaften, als bei der Trennung des aktivierten Elementes von dem primär aktiven Stoff die Wahl der Reagentien keine wesentliche Rolle spielt. Eine gewisse Eigenart der die übertragene Aktivität bedingenden Gebilde gibt sich aber darin kund, daß sie je nach dem primär aktiven Stoff, aus dem sie stammen, Verschiedenheiten aufweisen hinsichtlich der Auswahl der Elemente, an die sie sich anheften.

(Eingegangen 5. Oktober 1904.)