

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XVI**, 5.

METHODEN
ZUR NACHFORSCHUNG
DES ELEMENTES 85

VON

ERIK BUCH ANDERSEN

VERÖFFENTLICHT VON
ULRIK KEEL



KØBENHAVN
EJNAR MUNKSGAARDS FORLAG

1938

Printed in Denmark.
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

Vorwort.

Beim Tode des Professors Dr. phil. ERIK BUCH ANDERSEN im November 1937 lagen zwei angefangene Arbeiten vor, und zwar Studien über anorganische Schwefelverbindungen mit Anwendung von aktivem Schwefel und eine Arbeit über Methoden zur Nachforschung des Elementes 85 (Ekajod). Ein grosser Teil der Versuche war in Zusammenarbeit mit Dipl.-Ing. ULRIK KEEL ausgeführt, der auf Grund der hinterlassenen Journale die folgende Abhandlung verfasst hat. Von den beiden angefangenen Arbeiten war nur die Arbeit über das Element 85 so weit geführt, dass an eine Veröffentlichung zu denken war. BUCH ANDERSEN hat in derselben Methoden zur Isolierung dieses Elementes gegeben und ihre Anwendung versucht, und diese von ihm ausgearbeiteten Methoden dürften auch für andere Forscher von Interesse und Nutzen sein. U. KEEL hat im folgenden eine Übersicht über die erzielten Resultate gegeben. Eine Diskussion der Ergebnisse der Messungen ist nicht versucht worden, da diese Arbeit infolge ihrer Natur für unabgeschlossen betrachtet werden muss. Wir haben es für eine selbstverständliche Pflicht BUCH ANDERSENS Andenken gegenüber gehalten, möglichst viel aus seinen hinterlassenen Journalen zu veröffentlichen.

Aarhus Universitet, Det fysiske Institut.

SVEN WERNER.

Februar 1938.

Laut den geltenden Anschauungen über Kernstruktur und Kernstabilität sollte ein dualer, radioaktiver Zerfall, so wie er bisher nur bei den C-Gliedern der natürlichen, radioaktiven Serien bemerkt worden ist, die Möglichkeit haben, häufiger in Erscheinung zu treten. Ein dualer Zerfall an ähnlichen Stellen der anderen natürlichen, radioaktiven, Serien, könnte dann möglicherweise zur Bildung von Isotopen der bisher unbekannt Elemente 85 und 87 Anlass geben; selbstverständlich könnten dann auch neue Isotopen der schon bekannten Elemente gebildet werden.

Da die Isotopen von 85 und 87 wahrscheinlich instabil sind, und somit durch ihre Radioaktivität nachweisbar sein sollten, scheint es angeraten eine chemische Isolierung zu versuchen, und das isolierte Produkt mit einer empfindlichen Zählrohr-Anordnung auf Aktivität zu prüfen. Um von jeder Hypothese, wo etwa eine solche Abzweigung stattfindet, unabhängig zu sein, werden Mineralien verwendet, die Zersetzungsprodukte in radioaktivem Gleichgewicht enthalten. Aus früheren Untersuchungen¹ ist bekannt, dass die Konzentration dieser Elemente jedenfalls sehr gering sein muss; es werden deshalb sehr grosse Anforderungen an die chemische Trennung gestellt, da das Auftreten auch nur von geringsten Mengen anderer radioaktiver Elemente vermieden werden muss. Da 85 die günstigsten Bedingungen in chemischer Hinsicht zu bieten

¹ G. HEVESY und R. HOBBIÉ, Zs. f. anorg. Ch. 208, 107, 1932.

scheint, wurde zuerst eine Nachforschung dieses Elementes versucht.

Alle Messungen der Aktivität wurden durch eine früher geschilderte Zählrohr-Anordnung vorgenommen¹. Eigenartig hierbei ist, dass der untersuchte Stoff durch Natronwasserglas an der Innenwand des Zählrohres (das austauschbar ist) angebracht wird, sodass die ausgesandten Partikel nicht erst durch eine Membran gehen müssen; dadurch wird gleichzeitig eine grössere Zählerfläche und eine bessere Geometrie für die Registrierung der ausgesandten Partikeln erzielt. Ferner ist der natürliche Effekt, der von kosmischer Strahlung und fremder Radioaktivität herrührt, durch Bleischätzung und teilweise Kompensation der Wirkung der durchdringenden kosmischen Strahlung auf einen niedrigen Wert herabgedrückt, wodurch grosse Empfindlichkeit für schwache Aktivitäten erreicht wird. Als Beispiel kann erwähnt werden, dass 47 mg KCl 21 Netto- σ sse/min gibt. Die Dimensionen von Rohr und Draht sind dieselben wie in der erwähnten Arbeit angeführt. Die wirksame Zählerfläche ist 45 cm^2 ; der natürliche Effekt etwa 8—9 σ sse/min; natürlicher Effekt pr. cm^2 wirksame Zählerfläche also etwa 0,20 σ sse/min. Durch Anordnung eines Kondensators von 100 cm parallel mit der Ableitung des Kompensationszählers, die von C. B. MADSEN angegeben ist², ist die Kompensation der Wirkung der kosmischen Strahlung weiter gesteigert.

Der Messungsvorgang ist übrigens folgender: Eine Reihe Messingrohre der richtigen Dimensionen werden an der Innenwand mit Natronwasserglas überzogen und getrocknet. Vor dem Gebrauch eines solchen Rohres wird ihr natür-

¹ E. BUCH ANDERSEN, Zs. f. Phys. 98, 597, 1936.

² C. B. MADSEN, Zs. f. Phys. 101, 72, 1936.

licher Effekt, der bei den verschiedenen Rohren verschieden ist, und bisweilen wegen zufälliger radioaktiver Verunreinigung ziemlich hoch sein kann, gemessen. Der natürliche Effekt ist gewöhnlich 5—10 Stösse/min. Beträgt der natürliche Effekt über 12—15 Stösse/min, wird das Rohr als unbrauchbar verworfen. Zählrohre mit kleinem natürlichen Effekt werden vorzugsweise bei den Messungen verwendet, wo geringe oder keine Aktivität zu erwarten ist. Wenn der Stoff angebracht werden soll, werden die mittleren Teile der Innenwand des Rohres wieder mit einer Lösung von Natronwasserglas angefeuchtet, und eine abgewogene Menge des fein pulverisierten Stoffes wird durch das Rohr geschüttet, wodurch ein grösserer oder kleinerer Teil davon hängen bleibt. Der Rest des Stoffes wird wieder gewogen, sodass die Menge des Stoffes in dem Rohre festgestellt ist. Nach dem Trocknen im Wärmeschrank bei etwa 80° C oder im Luftstrom kann das Rohr verwendet werden. Kontrollversuche ergaben, dass diese Behandlung mit Natronwasserglas den natürlichen Effekt der Zählrohre nicht ändert.

I. Versuch mit Mineralien.

Für die erste Versuchsreihe wurden Pechblende und Thorit verwendet. Von den benutzten Methoden soll nur die am häufigsten angewandte erwähnt werden. Eine Probe fein pulverisiertes Thorit wird mit entweder NaKCO_3 oder NaOH alkalisch geschmolzen, die Schmelzmasse wird mit Wasser, dem ein wenig KJO_3 zugesetzt wird, extrahiert, die Flüssigkeit mit H_2SO_4 sauer gemacht, mit SO_2 reduziert, und es wird mit Silbernitrat gefällt. Das Silberjodid wird sorgfältig mit grossen Wassermengen ausgewaschen, danach mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei

schwere metallene Komponenten in dem Niederschlag verbleiben, während die Lösung von HJ wieder mit Rücksicht auf den Sauerstoff der Luft mit SO_2 reduziert und mit Silbernitrat gefällt wird. Dieses Silberjodid wird noch einmal in derselben Weise mit Zink und Schwefelsäure behandelt. Der Lösung von HJ, die die Ekajodverbindung enthalten sollte, wird eine gesättigte Lösung von Jod in Wasser zugesetzt (zur Befreiung von Ekajod), und die Flüssigkeit wird mit Äther oder Chloroform extrahiert. Der Äther (oder das Chloroform) wird von der Wasserfraktion geschieden, das Lösungsmittel wird abgedampft, und der Abdampfrest bei 120°C . sublimiert. Das Sublimat wird zuerst mit NaOH , danach mit verdünnter Schwefelsäure extrahiert. Diese Lösungen werden vereinigt, ein wenig NaJ wird zugesetzt, mit SO_2 reduziert und mit Silbernitrat gefällt. Der letzte Niederschlag von Silberjodid wird — eventuell nach noch einer Behandlung mit Zink und Schwefelsäure — auf Radioaktivität untersucht.

In vielen Fällen konnte in dieser Weise aus Thorit ein aktives Produkt gewonnen werden, und Blindproben zeigten, dass diese Aktivität nicht von den angewendeten Chemikalien herrührte. Ebenfalls wurde genau überwacht, dass ganz bestimmte Gläser bei den verschiedenen Stufen des Fraktionierungsprozesses benutzt wurden, sodass die für die späteren Stufen benutzten Gläser mit keinen stark aktiven Stoffen in Berührung kamen (auch nicht während der Reinigung der Gläser). Die gefundene Aktivität hat im Laufe eines Monats nicht abgenommen. Die positiven Versuche waren jedoch nicht reproduzierbar, indem eine andere Serie Thoritproben ganz negative Resultate gaben (was die Effektivität der Fraktionierung zeigt). Es ergab sich danach, dass die Mineralien, die positive Resultate

gegeben hatten, alle in einem Achatmörser pulverisiert worden waren, der ein Jahr zuvor zur Zermahlung von alten Emanationsrohren verwendet wurde, während die übrigen Mineralproben in anderer Weise zermalmt worden sind. Dadurch wurde die Aufmerksamkeit auf RaD als Ausgangsmaterial gelenkt.

II. Versuche mit RaD.

Die Versuche wurden dann mit RaD-Lösungen, fortgesetzt. Es wurden zwei verschiedene Lösungen, je etwa 1 Jahr alt, verwendet, und eine Reihe Versuche wurden mit denselben durchgeführt; wie die Mineralversuche, waren die Versuche auf die vermuteten Halogeneigenschaften des Elementes 85 gegründet.

Die erste Versuchsreihe wurde mit einer RaD-Nitratlösung vorgenommen, die etwa ein Jahr vor dem Beginn der Versuche durch Extrahierung von alten Emanationsrohren hergestellt war. Zur Herstellung der Lösung wurde die von Bjerge angegebene Methode benutzt¹.

Die zuerst benutzte Methode war folgende: Einer bestimmten Menge der Lösung wird ein wenig verdünnte Schwefelsäure und Kaliumjodat zugesetzt, es wird mit Sulfit reduziert und mit Silbernitrat gefällt. Das Silberjodid wird dann durch Dekantierung ausgewaschen, danach mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die Lösung von Jodwasserstoff wird mit Sulfit reduziert und mit Silbernitrat gefällt. Dieses Silberjodid wird noch einmal mit Zink und Schwefelsäure behandelt, und die Lösung (von HJ) in den Kolben eines Jodbestimmungsapparates (nach JULIUS PETERSEN), der Ferrisulfat enthält, filtriert. Das Kugelrohr des Destillationsapparates enthält ver-

¹ BJERGE, Zs. f. Phys. 89, 277, 1934.

dünntes Natriumhydroxyd mit ein wenig Sulfit versetzt. Es wird ungefähr 40 Minuten lang bei Stickstoffdurchleitung destilliert. Das Destillat wird schwefelsauer gemacht und mit Silbernitrat gefällt. Das Silberjodid wird durch Dekantierung gewaschen und getrocknet. Die Remanenz wird ein paar Minuten lang mit Eisenpulver erwärmt, filtriert, es wird ein wenig Natriumjodid zugesetzt, mit Sulfit reduziert und mit Silbernitrat gefällt. Das Silberjodid wird durch Dekantierung gewaschen und getrocknet. Die beiden gewonnenen Silberjodide wurden auf Aktivität untersucht, und es zeigte sich, dass nur das aus dem Destillat gewonnene Jodid aktiv war. Eine Blindprobe, in denselben Gläsern ausgeführt, gab inaktives Jodid.

Danach folgte ein etwas geänderter Vorgang. Dieselbe Menge RaD-Lösung wird in derselben Weise wie oben zweimal mit Zink und Schwefelsäure behandelt. Der Lösung von Jodwasserstoff wird eine gesättigte Lösung von Jod in Wasser zugesetzt, um eventuelles Ekajod zu befreien. Diese Lösung wird mit Äther extrahiert, der sich nach halbstündigem Schütteln von der Wasserfraktion scheidet. Die Ätherfraktion wird im Luftstrom abgedampft, und der Abdampfstoff eine Stunde lang bei 140° C. sublimiert. Das Sublimat wird mit Natriumhydroxyd extrahiert und ein wenig Sulfit und ein wenig Natriumjodid zugesetzt. Die Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht, und mit Silbernitrat gefällt. Das gefällte Silberjodid wird durch Dekantierung gewaschen und getrocknet. Die Remanenz der Sublimation wird erst mit Natriumhydroxyd, dem Sulfit zugesetzt ist, dann mit verdünnter Schwefelsäure extrahiert. Die beiden Lösungen werden vereinigt, ein wenig Natriumjodid wird zugesetzt und die schwefelsaure Lösung mit Silbernitrat gefällt. Das Jodid wird gewaschen und getrocknet. Die beiden Jodide

werden auf Aktivität untersucht. Nachstehend sind die Resultate von zwei gleichartigen Versuchen angegeben. Die Zahl der Stösse ist in Zählperioden von 30—80 Minuten Dauer, gewöhnlich 30—50 Minuten, bestimmt.

Versuch I.

0,089 g AgJ aus dem Sublimat der Ätherfraktion.

Natürlicher Effekt des Rohres: 9,3 Stösse/min

Stunden	Tage	Bruttostösse/min
0	0	27,6
17,9	0,75	19,5
24,7	1,03	17,4
39,7	1,65	19,8
72,1	3,00	18,3
114,0	4,75	18,3
141,6	5,90	21,8
233,7	9,74	25,1
354,6	14,8	20,9
620,4	25,8	21,1
1052,1	43,8	19,9

0,138 g AgJ aus der Remanenz des Sublimates.

Natürlicher Effekt des Rohres: 12,1 Stösse/min

Stunden	Tage	Bruttostösse/min
0	0	9,5
19,1	0,80	14,3
161,1	6,71	16,5

Versuch II.

0,157 g AgJ aus dem Sublimat der Ätherfraktion.

Natürlicher Effekt des Rohres: 9,0 Stösse/min

Stunden	Tage	Bruttostösse/min
0	0	18,6
1,9	0,08	21,6

Stunden	Tage	Bruttostöße/min
13,4	0,56	24,8
25,3	1,05	22,2
66,7	2,78	21,9
184,9	7,77	21,0
305,0	12,7	21,3
452,0	18,0	23,9
549,5	22,9	21,0

0,200 g AgJ aus der Remanenz des Sublimates.

Natürlicher Effekt des Rohres: 10,4 Stöße/min

Stunden	Tage	Bruttostöße/min
0	0	14,7
14,4	0,60	14,4

In beiden Fällen hat das aus der Sublimationsfraktion hergestellte Silberjodid eine deutliche Aktivität.

Die Wasserfraktionen der beiden Versuche wurden ebenfalls untersucht, indem ein wenig Sulfit zugesetzt und mit Silbernitrat gefällt wurde, nachdem der gelöste Äther abgedampft war. Das Jodid wurde in gewöhnlicher Weise gewaschen und getrocknet. Die Aktivitätsuntersuchung ergab:

Versuch I.

0,230 g AgJ aus der Wasserfraktion.

Natürlicher Effekt des Rohres: 10,3 Stöße/min

Stunden	Tage	Bruttostöße/min
0	0	32,0
17,2	0,72	32,7
182,3	7,60	27,1

Versuch II.

0,149 g AgJ aus der Wasserfraktion.

Natürlicher Effekt des Rohres: 9,4 Stösse/min

Stunden	Tage	Bruttostösse/min
0	0	21,9
13,8	0,58	17,3

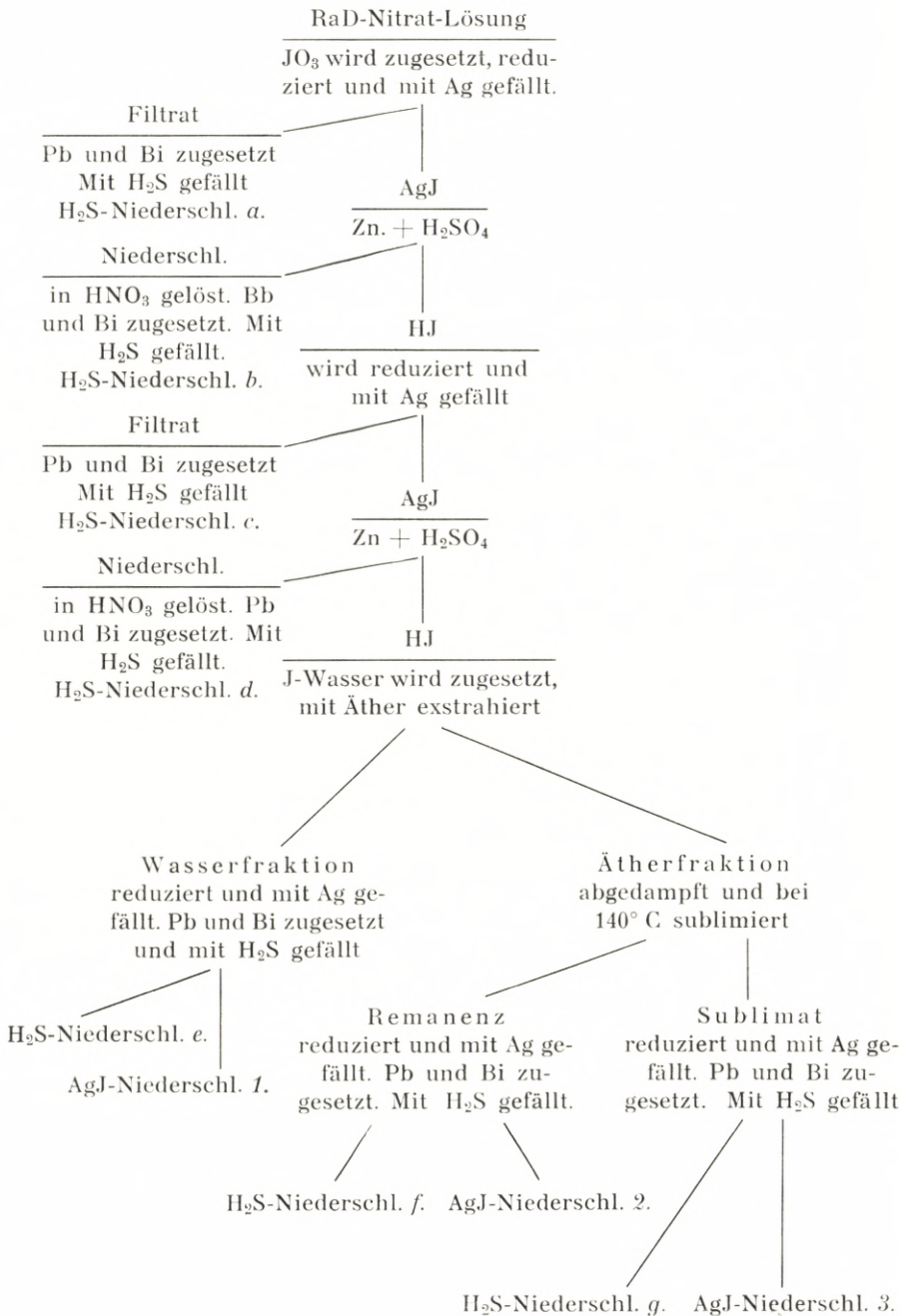
Weiter wurde noch ein Versuch in gleicher Weise ausgeführt, und auch dieser hat ein ähnliches Resultat ergeben: die Nettostosszahl¹ des Sublimatsilberjodids war 8 pro Minute, die des Remanenzsilberjodids 5 pro Minute und die der Wasserfraktion 5 pro Minute.

Blindproben auf den Versuchsgang waren inaktiv.

Danach wurde die doppelte Menge derselben RaD-Lösung in Arbeit genommen. Diese wurde in derselben Weise wie in den obenerwähnten drei Versuchen behandelt, jedoch wurde allen Flüssigkeiten, aus denen Silberjodid gefällt worden war, Salzsäure zwecks Ausscheidung von Überschuss von Silber zugesetzt. Nach der Filtrierung wurde ein wenig Bleinitrat- und Wismutnitratlösung zugesetzt, dann mit Schwefelwasserstoff gefällt, um die freien Fraktionen auf RaD, RaE und RaF zu untersuchen. Der ausgeschiedene Schwefelwasserstoff-Niederschlag wurde durch Dekantierung gewaschen, getrocknet und wie die Jodide auf Aktivität untersucht.

Die gesamte Fraktionierung sieht dann aus, wie folgt:

¹ Bruttostosszahl minus natürlicher Effekt.



Die Aktivitätsuntersuchung der ersten H_2S -Niederschläge ergab:

Niederschlag a	unmessbar	stark
—	b	—
—	c	—
—	d	350 Bruttostöße/min

Die übrigen Resultate waren:

0,070 g AgJ 3. Sublimat.

Natürlicher Effekt: 9,5 Stöße/min

Stunden	Tage	Bruttostöße/min
0	0	14,4
18,8	0,78	12,6
50,7	2,11	16,5
90,7	3,78	13,4
192,2	7,97	15,5
333,0	13,88	16,3
429,8	17,91	15,3

0,108 g H_2S -Niederschlag g. Sublimat.

Natürlicher Effekt: 9,7 Stöße/min

Stunden	Tage	Bruttostöße/min
0	0	21,4
20,4	0,85	22,2
46,0	1,92	21,6

0,110 g AgJ 2. Remanenz.

Natürlicher Effekt: 8,9 Stöße/min

Stunden	Tage	Bruttostöße/min
0	0	17,3
19,1	0,80	13,5
92,8	3,87	14,0
215,2	8,97	19,8

0,079 g H₂S-Niederschlag *f.* Remanenz.

Natürlicher Effekt: 10,4 Stösse/min

Stunden	Tage	Bruttostösse/min
0	0	24,1
23,3	0,97	13,5
75,7	3,15	15,3

0,182 g AgJ *1.* Wasserfrakt.

Natürlicher Effekt: 10,3 Stösse/min

Stunden	Tage	Bruttostösse/min
0	0	11,8
71,7	2,98	12,8
172,0	7,17	16,9
194,7	8,11	16,7

0,102 g H₂S-Niederschlag *e.* Wasserfrakt.

Natürlicher Effekt: 8,9 Stösse/min

Stunden	Tage	Bruttostösse/min
0	0	21,3
21,8	0,91	20,1
214,7	8,95	21,0
284,4	11,85	20,5

Bei den Blindproben waren die Silberjodidfällungen inaktiv; dagegen war die Aktivität der H₂S-Niederschläge stark schwankend; es war ein Teil der Proben sowohl aktiv wie inaktiv, und die Inaktivität war nicht sicher reproduzierbar. Die Aktivität der Proben schwankt zwischen 0 und 30 Bruttostössen/min.

Eine Serie von Versuchen, die nach der gleichen Fraktionierungsmethode geplant war, gelangte nicht zur Aus-

führung. Vor allen Dingen war zu untersuchen, inwieweit Proportionalität zwischen den benutzten RaD-Mengen und der Aktivität des Sublimatsilberjodids bestand. Die Resultate des obenerwähnten Versuches ergaben jedoch keine Übereinstimmungen mit den vorausgehenden Versuchsergebnissen.

Der letzte Versuch, der mit dieser RaD-Lösung vorgenommen wurde, war ein Entleerungsversuch, durch welchen man prüfen wollte, ob die Aktivität dem Jod auch durch eine lange Reihe von Prozessen folgt. Die selbe Menge, die man bei den drei ersten Versuchen benutzte, wurde in Arbeit genommen. Der Lösung wurde, wie oben, ein wenig Schwefelsäure und Kaliumjodat zugesetzt, es wurde mit Sulfit reduziert und mit Silbernitrat gefällt. Das Jodid wurde ausgewaschen und mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die Lösung von Jodwasserstoff wird mit Sulfit reduziert und mit Silbernitrat gefällt. Das Jodid wird mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die Zink- und Schwefelsäurebehandlung wird insgesamt 6 mal vorgenommen. Das zuletzt gewonnene Silberjodid wurde auf Aktivität untersucht und erwies sich inaktiv.

Danach wurde die zweite RaD-Lösung in Arbeit genommen. Diese war, wie oben erwähnt, aus alten Emanationsrohren hergestellt. Der Vorgang folgt dem oben angegebenen Fraktionierungsschema, jedoch ohne Fällung der H_2S -Niederschläge. Mit derselben Menge Lösung wie bei den ersten drei Versuchen, und indem man auf Grund von Verdünnungsproben, Sulfidfällungen in denselben und darauffolgender Aktivitätsmessung annahm, dass die beiden Lösungen gleich stark waren, hat man folgende Aktivitäten gefunden:

0,122 g AgJ 3. Sublimat.

Natürlicher Effekt: 9,5 Stösse/min

Stunden	Tage	Bruttostösse/min
0	0	17,2
16,3	0,68	17,4
68,5	2,85	14,4
88,8	3,70	15,9
330,5	13,77	13,4

0,111 g AgJ 2. Remanenz.

Natürlicher Effekt: 10,1 Stösse/min

Stunden	Tage	Bruttostösse/min
0	0	25,3

0,155 g AgJ 1. Wasserfrakt.

Natürlicher Effekt: 9,2 Stösse/min

Stunden	Tage	Bruttostösse/min
0	0	15,4

Der Versuch wurde wiederholt, jedoch mit geänderter Technik bei der Sublimation. In den vorhergehenden Versuchen wurde ein mit Filtrierpapier umwickeltes, wassergekühltes Reagenzglas benutzt, und dieses wurde im Halse eines Rundkolbes angebracht. Beim Hineinsetzen und Herausnehmen muss genau überwacht werden, dass das Filtrierpapier die Kolbenwände nicht berührt. Die Erwärmung geschah in einem Wärmeschrank. Die Sublimation und Kondensierung wurde mit Hilfe von zwei durch Rohre (Schliff) verbundenen U-Rohre vorgenommen. Das weite Rohr, mit dem Jod, wurde in einem Glycerinbad erwärmt, während das zweite, enge Rohr in einem Dewargefäss mit flüssiger Luft abgekühlt worden war.

Durch dieses Verfahren kann man es vermeiden, dass eine eventuelle Aktivität im Sublimat von etwaigen Rückstossatomen herrührt. Weiterhin wurde dreimal mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt, statt zweimal bei den vorhergehenden Versuchen. Die Messung der Aktivität gab folgende Resultate:

0,154 g AgJ 3. Sublimat. Fl. L.

Natürlicher Effekt: 11,5 Stösse/min

Stunden	Tage	Bruttostösse/min
0	0	23,9
22,1	0,92	12,3
24,1	1,00	15,0
44,8	1,87	15,2
356,3	14,85	10,9

0,178 g AgJ 2. Remanenz.

Natürlicher Effekt: 10,0 Stösse/min

Stunden	Tage	Bruttostösse/min
0	0	13,5
72,0	3,00	17,0

0,217 g AgJ 1. Wasserfraktion.

Natürlicher Effekt: 8,2 Stösse/min

Stunden	Tage	Bruttostösse/min
0	0	20,9

Ein Entleerungsversuch, ähnlich dem mit der zweiten RaD-Lösung vorgenommen, wurde ausgeführt. Das nach sechs Behandlungen mit Zink und Schwefelsäure gewonnene AgJ war inaktiv:

0,307 g AgJ. Sechs Zn-Behandlungen.

Natürlicher Effekt: 12,4 Stösse/min

Stunden	Tage	Bruttostösse/min
0	0	14,1
231,8	9,66	12,2

III. Versuch mit Sulfidmineralien.

Schliesslich sei noch eine dritte Versuchsserie erwähnt, wobei Ausgangsmaterialien und Voraussetzungen für die Anwendung derselben ganz andere waren als bei den vorigen Versuchen, wo sich der Versuchsgang auf die ausgeprägten Halogeneigenschaften stützte. Teils durch geochemische Erwägungen¹, die hier nicht näher zu behandeln sind, und teils durch Mutmassungen (vergl. die Zusammenstellung Seite 21) über die vermuteten physischen und chemischen Eigenschaften des Ekajods, kam BUCH ANDERSEN zu der Ansicht, dass 85 eventuell als trivalentes Ekajod existierte; als solches musste man es unter den Sulfidmineralien vom Typus X_2S_3 , also im Spiessglanz, Wismutglanz und ähnlichen Mineralien, suchen.

Der Vorgang in grossen Zügen war folgender:

Das Mineral (1 kg) wird mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert. Eventuelles Ekajod sollte dann zu Ekajodat oxydiert werden. Die oxydierte Masse wird durch kochendes Wasser ausgezogen. Nach Neutralisierung des Hauptteils der freien Säure, wird ein wenig Natriumjodat zugesetzt, mit Überschuss von Hydrazinsulfat reduziert und mit Silbernitrat gefällt. Das Jodid wurde in gewöhnlicher Weise gewaschen und getrocknet. Weiter wurden kleine Mengen

¹ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente (Bd. II).

Zusammenstellung der Eigenschaften der Halogene
und ihre Verbindungen.

	F	Cl	Br	J	85
Atomnummer	9	17	35	53	
Atomgewicht (1935)	19,000	35,457	79,916	126,92	
Isotopen stabile	19	35; 37	79; 81	127	
Elektronenkonfiguration	2,7	2, 8, 7	2, 8, 18, 7	2, 8, 18, 18, 7	2, 8, 18, 32, 18, 7
Häufigkeit, %	0,026	0,19	$6 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-8}$	
Spez. Gew.	fl. 1,14	$\div 195^\circ: 2,12$	$\div 195^\circ: 3,107$	$25^\circ: 4,932$	
Atomvolumen	fl. 16,7	$\div 195^\circ: 16,7$	$\div 195^\circ: 19,46$	$25^\circ: 25,74$	
Atomradius (cm $^{\div 8}$)		1,07	1,19	1,36	
Scheinbarer Ionenradius (cm $^{\div 8}$) ¹		1,81 (Cl $^{\div}$)	1,96 (Br $^{\div}$)	$\left\{ \begin{array}{l} 2,20 (J^{\div}) \\ 0,94 (J^{5+}) \end{array} \right.$	
Wirklicher Ionenradius (cm $^{\div 8}$) ¹		0,95 (Cl $^{\div}$)	1,02 (Br $^{\div}$)	1,12 (J $^{\div}$)	
Schmelzpunkt	$\div 233^\circ$	$\div 102^\circ$	$\div 7,3^\circ$	113°	
Siedepunkt	$\div 187^\circ$	$\div 33,7$	$58,6^\circ$	185°	
Normalpotential (Volt) ¹	+ 1,92	+ 1,36	+ 1,08	+ 0,54	
Bildungswärme, kcal. (HR gasf.)	$\left\{ \begin{array}{l} 35,8 \\ 22,0 \end{array} \right.$	22,0	8,5	$\left\{ \begin{array}{l} \div 6,2 \\ \text{festes Jod} \end{array} \right.$	
Schmelzpunkt HR	$\div 83^\circ$	$\div 111^\circ$	$\div 87^\circ$	$\div 52^\circ$	
Siedepunkt HR	+ 19,4°	$\div 83^\circ$	$\div 68^\circ$	$\div 36^\circ$	
Bildungswärme (kcal) AgR ¹	23,2	29,4	22,7	13,8	
Schmelzpunkt NaR	988°	800°	740°	660°	
Siedepunkt 760 mm, NaR	1695°	1441°	1393°	1300°	
Schmelzpunkt, KR	846°	768°	728°	693°	
Siedepunkt 760 mm, KR	1505°	1417°	1381°	1331°	
Löslichkeit AgR, gMol/l		$1,5 \cdot 10^{\div 5}$	$7,15 \cdot 10^{\div 7}$	$1,08 \cdot 10^{\div 8}$	
Löslichkeit, CuR, gMol/l		$1,1 \cdot 10^{\div 3}$	$2,0 \cdot 10^{\div 4}$	$2,25 \cdot 10^{\div 6}$	
Löslichkeit Hg ₂ R ₃ , gMol/l		$5,5 \cdot 10^{\div 14}$	$6,5 \cdot 10^{\div 18}$	$2,9 \cdot 10^{\div 24}$	
Löslichkeit, TIR gMol/l		$1,61 \cdot 10^{\div 2}$	$1,64 \cdot 10^{\div 3}$	$1,92 \cdot 10^{\div 4}$	
R $^{\div} + 3H_2O + 6\oplus = RO_3^{\div} + 6H^+$		1,45 Volt	1,41 Volt	1,08 Volt	
Löslichkeit 20° NaRO ₃ g/100 g H ₂ O		99	34,5	9,1	
Löslichkeit 100° NaRO ₃ g/100 g H ₂ O		204	90,9	33,9	
Löslichkeit 20° KRO ₃ g/100 g H ₂ O		7,2	6,9	8,1	
Löslichkeit 100° KRO ₃ g/100 g H ₂ O		55,5	49,8	32,1	
Löslichkeit ¹) 20° AgRO g/100 g H ₂ O		9	0,16	0,044	

¹ Ephraim, Anorganische Chemie, 5. Aufl. 1934.

(etwa 200 mg) Bariumsulfat, Bleisulfat, Sulfide, Hydroxyde und Phosphate in die Flüssigkeit gefällt, um zu untersuchen, wie sich die in dem Mineral befindliche Aktivität verteilen würde.

Von der geplanten Versuchsserie teils mit 1 kg Spiessglanz, teils mit 300 g Wismutglanz als Ausgangsmaterial für jeden Versuch, wurden nur ein paar einzelne Versuche ausgeführt. Die gewonnene Halogenfraktion war nicht aktiv.

Zum Schluss möchten wir HERRN HJALMAR NIELSEN, Aarhus Sten- og Gruskompagni und dem Carlsberg-Fond für Unterstützungen dieser Arbeit unseren besten Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

In den von E. BUCH ANDERSEN hinterlassenen Journalen sind drei Versuchsreihen über chemische Methoden ausgearbeitet, die zur Isolierung des Elementes 85 führen sollen. Diese Methoden wurden teils bei der Aufarbeitung von bestimmten Mineralien und teils bei RaD in Anwendung gebracht. Man hat versucht das Element 85 durch seine vermutete Radioaktivität nachzuweisen. In keinem Fall konnte ein radioaktives Halogen mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die in gewissen Fällen festgestellten Aktivitäten sind wahrscheinlich bekannten radioaktiven Elementen zuzuschreiben, die durch die Stufen der Trennungsprozesse mitgerissen worden sind. Die ausgearbeiteten Methoden dürften bei weiteren Versuchen, die das Auffinden des Elementes 85 bezwecken, von Wert sein.