

Mittheilungen.

1. Karl A. Hofmann und Eduard Strauss:
Ueber das radioactive Blei.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Chem. Laboratorium der Kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]
 (Eingegangen am 28. December.)

In diesen Berichten (33, 3126) veröffentlichten wir unsere Untersuchungen über die Radioaktivität von Blei- und seltenen Erdpräparaten, die wir aus Pechblende, Cleveit, Bröggerit, Kupferuranit, Samarskit und Euxenit gewonnen hatten.

Heute können wir mittheilen, dass die Wirksamkeit unserer Bleipräparate an einer Materie haftet, die wir mit keinem bekannten Elemente identificiren konnten. Die Substanz steht in ihrem analytischen Verhalten dem Blei sehr nahe, ist durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar, als Sulfat in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich, giebt ein gelbes Jodid, wird durch überschüssige Lauge als Hydroxyd gelöst und daraus durch gelbes Schwefelammonium wieder gefällt.

Zum Unterschiede von Blei wirkt unser Stoff im Dunkeln auf die photographische Platte ein. Erst nach Monaten erlischt diese Fähigkeit, aber sie kann wieder hervorgerufen werden durch Belichten mit Kathodenstrahlen¹⁾, und solche Präparate wetteifern an Intensität der Wirkung mit den aktivsten Thor- oder Uran-Präparten. Das Äquivalentgewicht ist von dem des Bleies sehr verschieden, an unserem bislang reinsten Präparat fanden wir Aeq. = 65.05 für die wahrscheinlich vierwertige Oxydationsstufe, während für Blei Aeq. der Superoxydform Aeq. = 51.7 folgt. Außerdem ist unser Stoff charakterisiert durch eine violette Linie im Funkenspectrum. Das active Sulfat scheidet aus salzsaurer Jodkaliumlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur alsbald leicht wahrnehmbare Mengen Jod ab.

Eines unserer Präparate wurde in folgender Weise hergestellt. Die aus Bröggerit, Samarskit und Kupferuranit abgeschiedenen²⁾ Bleisulfate wurden mit Sodalösung erhitzt und wiederholt damit gewaschen. Der Rückstand löste sich in Salpetersäure von 3 pCt. klar auf und gab mit Schwefelwasserstoff eine braunschwarze Fällung. Diese wuschen wir sorgfältig mit schwach angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser und führten dieses Sulfid durch Abdampfen mit

¹⁾ Darüber wird demnächst berichtet werden.

²⁾ cf. diese Berichte 33, 3128 [1900].

Schwefelsäure und Salpetersäure in Sulfat über. Schon dieses liess sich durch Kathodenstrahlen stark activiren, doch konnte diese Fähigkeit noch weiter gesteigert werden durch folgendes Verfahren:

Das Sulfat wurde abermals mit Sodalösung zersetzt, das Carbonat in Chlorid verwandelt und daraus durch mehrere Krystallisationen die schwer löslichen Anteile entfernt. Diese waren nicht activirbar, doch erlangten sie diese Eigenschaft nach der Ueberführung in Sulfate, wenn auch in ziemlich geringem Maasse. Die Mutterlauge von den Chloridkrystallen wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser von 15° extrahirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der braunschwarze Niederschlag wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Salpetersäure in Sulfat übergeführt und dieses mit 10-prozentiger Schwefelsäure gewaschen, dann mit einigen Tropfen Schwefelsäure abgeraucht und bei $400-420^{\circ}$ zur Gewichtsconstanz gebracht. Von dieser Substanz wurden 0.1890 g mit 3 g Soda und etwas Wasser verrührt, getrocknet und im bedeckten Tiegel auf $400-450^{\circ}$ während zweier Stunden erhitzt. Mit heißem Wasser lösten wir das gebildete Natriumsulfat und das Natriumcarbonat und bestimmten im Filtrate die Schwefelsäure.

0.1890 g Sbst.: 0.1895 g BaSO_4 verglüht.

Das Baryumsulfat wog nach wiederholtem Extrahiren mit 3-prozentiger, heißer Salzsäure noch 0.1885 g. Auffallender Weise wird also fast das gleiche Gewicht Baryumsulfat erhalten. Auf SO_4 berechnet, ergiebt sich der Gehalt zu 41.35, resp. 41.13 pCt. SO_4 ¹⁾. Für Bleisulfat PbSO_4 folgt: 31.71 pCt. SO_4 , für Tl_2SO_4 19.05 pCt. SO_4 ; für $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 = 40.86$ pCt. SO_4 .

Merkwürdig ist die Annäherung unseres Werthes an den für Wismuthsulfat berechneten; aber nach der Darstellungsweise ist ein Gehalt an diesem Metall, wie auch an Baryum und allen bekannten Metallen ausgeschlossen. Zur vollkommenen Sicherung aber nahmen wir mit der zur Sulfatbestimmung verwandten Substanz noch die folgenden Reactionen vor:

Das Sulfat war in 3-prozentiger Salzsäure bei 10° kaum löslich, beim Kochen allmählich löslich, aber beim Abkühlen schied sich fast Alles wieder in weissen, glänzenden Nadeln aus. Diese wurden von überschüssiger 10-prozentiger Kalilauge rückstandslos gelöst und aus dieser Lösung fiel durch gelbes Schwefelammonium ein braunschwarzer Niederschlag heraus, der sich auch beim Erhitzen mit dem überschüssigen Polysulfid nicht löste; denn aus dem Filtrate fiel durch verdünnte Schwefelsäure nur gelblich-weißer Schwefel heraus. Die Lösung des Sulfates in Kalilauge wurde durch Bromwasser trübe gelb, beim Erhitzen mit stark überschüssigem Hypobromit entstand eine

¹⁾ O = 16.

röthlich-braune Fällung wie von Eisenhydroxyd, die also heller aus-sah als Bleidioxyd.

Jodkaliumlösung setzt sich mit dem Sulfate augenblicklich um zu gelben Krystallchen, die in warmer, verdünnter Salzsäure sich mit gelber Farbe lösten, beim Erhitzen aber wieder auskristallisirten. Beim Schütteln mit überschüssiger Jodkalium-Salzsäure-Mischung und etwas Schwefelkohlenstoff trat nach wenigen Secunden deutliche Jod-ausscheidung ein.

Das Funkenspectrum des mit Salzsäure gelösten Sulfates zeigte eine deutliche Linie im äusseren Violet, deren Lage demnächst genau bestimmt werden soll. Unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen¹⁾ leuchtete das Sulfat schön blau und wurde dadurch in sehr bohem Grade activ; denn als einige Stunden später die Substanz in vollkommen dunklem Raume auf die umgekehrte photographische Platte gebracht wurde, zeigte diese beim Entwickeln eine äusserst intensive Schwärzung an der Stelle, wo rückwärts auf der Glasseite die Substanz gelegen hatte.

Zur Controlle dieser Resultate verwendeten wir das aus Samarskit abgeschiedene Bleisulfat²⁾. Dieses führten wir durch Kochen mit Sodalösung in Carbonat über und lösten letzteres in heißer, verdünnter Salzsäure. Die Mutterlauge von den Chloridkrystallen wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser von 15° extrahirt und dann mit Schwefelwasserstoff aus dem Filtrate ein braunschwarzes Sulfid gefällt. Dieses rauchten wir mit Schwefelsäure und Salpetersäure ab und wuschen das Sulfat mit 10-prozentiger Schwefelsäure, wobei garnichts durch Schwefelwasserstoff Fällbares in Lösung ging. Das Sulfat wurde bei 420° gewichtsconstant, und davon lieferten 0.1664 g nach dem Zersetzen mit Soda in der vorhin beschriebenen Weise 0.1698 g Baryumsulfat = 42.00 pCt. SO₄. Unser erstes Präparat (cf. Seite 4) hatte 41.35 pCt. SO₄ ergeben. Die Eigenschaften waren die gleichen, wie die vorhin erwähnten. Ausser Blei können unsere Präparate kein bekanntes Schwermetall enthalten. Wismuth wäre beim Extrahiren des zur Trockne eingedampften Chlorides im Rückstand geblieben und auch beim Waschen des Sulfates mit verdünnter Schwefelsäure entfernt worden. Thallium müsste im Spectrum seine charakteristische grüne Linie gezeigt haben und würde auch den Prozentgehalt an SO₄ herabdrücken. Sollten unsere weiteren Versuche, die wir mit grösseren Substanzmengen anstellen werden, die Gewissheit verschaffen, dass unsere Präparate im Wesentlichen bleifrei sind, dann können wir den Schluss ziehen, dass ein neues Metall existirt mit den hauptsächlichsten analytischen Eigenschaften des Bleies und einem Aequivalentgewichte von ca. 65 für die wahrscheinlich vierwerthige Oxydationsstufe.

¹⁾ Vergl. die demnächst erscheinende Mittheilung.

²⁾ Diese Berichte 33, 3131 [1900].

Einstweilen können wir nur sagen: In den nach den üblichen analytischen Methoden aus Bröggerit, Uranglimmer, Cleveit, Pechblende, Samarskit und Euxenit abgeschiedenen Bleipräparaten ist eine Substanz enthalten, die wie das Blei ein in verdünnten Säuren unlösliches Sulfid von nicht sauren Eigenschaften und ein in verdünnter Schwefelsäure unlösliches Sulfat liefert. Das Chlorid ist in reinem Wasser leichter löslich als Chlorblei, das Hydroxyd in Kalilauge löslich. Im Funkenspectrum tritt eine violette Linie auf. Das Aequivalentgewicht ist sehr verschieden von dem des Bleies. Das Chlorid und besonders das Sulfat fluoresciren unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen und erlangen dabei die Fähigkeit, im Dunkeln die photographische Platte zu belichten. Die Werthigkeit scheint höher zu sein als die des Bleies, weil das Sulfat aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei macht und weil neuerdings aus der salzauren Lösung der oben verwendeten Substanzen ein anderes Sulfat erhalten wurde mit 22.34 pCt. SO_4 . Dies macht wahrscheinlich, dass das fragliche Element zwei- und vier-werthig auftreten kann und dann ein Atomgewicht über 260 besitzt. Darüber werden wir demnächst nähere Mittheilungen machen.

2. H. Wichelhaus: Mahnung zur Vorsicht bei Benutzung von Diazobenzolsulfosäure.

(Eingegangen am 7. Januar.)

Diazobenzolsulfosäure hat bei gewöhnlichem Gebrauche gefährlichere Eigenschaften gezeigt, als man ihr zuschreibt. Das Präparat, auf welches sich diese Mittheilung bezieht, war vor mehreren Jahren hergestellt und, soviel erinnerlich, über Schwefelsäure getrocknet. Es hatte sich, offenbar, weil es vollkommen trocken war, gut gehalten und war schon häufig zu Versuchen benutzt worden, ohne besondere Erscheinungen zu zeigen.

Der Studiosus F. wollte im December 1900 aus einem Glasgefäß, welches 25—40 g dieser Säure enthielt, mit dem Porzellanlöffel entnehmen, als der ganze Inhalt sich plötzlich zersetzte und das Gefäß zerschlug.

Glücklicherweise trafen die Stücke nur den unteren Theil des Kopfes von F. und waren die Augen durch Gläser geschützt. Die Verletzungen der Hände und die Schnitte in den Kleidungsstücken sind aber stark; ausserdem wurde in eine nahestehende Flasche aus starkem Glase ein erbsengrosses Loch geschlagen, sodass immerhin besondere Vorsicht bei Benutzung der Substanz geboten erscheint.

Technologisches Institut der Universität Berlin.