

des Alkohols den vergohrenen Zucker durch Maltose ersetzt; aus dieser Lösung wurde unter den bei den Condensationen mit Maltose ermittelten günstigsten Bedingungen die Malto- $\gamma$ -Diamidobenzoësäure glatt erhalten.

Milchzucker und  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure. Auch mit Milchzucker verbindet sich die  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure zu kleinen pyramidenförmigen Kryställchen, welche bei 206° schmelzen. Bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat fällt die Dicarbonsäure des Benzimidazols aus.

Einer allgemeinen Anwendbarkeit der  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure als Reagens auf Zuckerarten steht einmal die immerhin schwierige Zugänglichkeit dieser Säure entgegen, ferner die schlechte Ausbeute bei der Condensation und auch die nicht ganz leichte Reinigung. Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, dass diese Condensationsproducte in einzelnen Fällen zur Identificirung von Zuckerarten herangezogen werden können. Die Schmelzpunkte z. B. sind entschieden constanter als man im Allgemeinen bei den Osazonen beobachtet.

Versuche, auch die *m.p.*-Diamidobenzoësäure mit Zuckerarten zur Condensation zu bringen, hatten ein negatives Resultat.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung des Hrn. Prof. Dr. C. J. Lintner ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle für sein Interesse und seine Leitung meinen besten Dank sage.

## 142. K. A. Hofmann und Eduard Strauss: Ueber das radioactive Blei.

(2. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München]

(Eingegangen am 26. März 1901.)

Wir haben in diesen Berichten mitgetheilt <sup>1)</sup>, dass aus den Mineralien Pechblende, Bröggerit, Uranglimmer und Samarskit nach den üblichen analytischen Methoden ein radioactives Bleisulfat erhalten wird, das nach Monaten seine Strahlung verliert, aber durch Kathodenstrahlen wieder fähig wird, durch Aluminiumblech, Luft, Glas und Papier hindurch auf die photographische Platte zu wirken. Da gewöhnliches Bleisulfat auch nach Zumischung der verschiedenartigsten Stoffe, z. B. inactivem Uransulfat, Wismuthsulfat, Quecksilber-, Thallium-, Platin-Sulfat sich durch Kathodenstrahlen nicht activiren liess, so schlossen wir auf die Anwesenheit eines neuen, bisher unbe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3126 [1900]; 34, 8 [1901]; 34, 407 [1901].

kannten Stoffes in unseren Bleipräparaten. Dieser Schluss wurde besonders bekräftigt durch die quantitative Untersuchung der aus den leichter löslichen Chloridfractionen dargestellten Sulfate. Wir erhielten 41.35 und 42.00 pCt.  $\text{SO}_4$ , während reines Bleisulfat nur 31.71 pCt.  $\text{SO}_4$  liefern muss.

Unsere neuesten Versuche wurden mit Materialien ausgeführt, die wir theils der Güte des bekannten Forschers Dr. F. Giesel verdankten, zum grösseren Theil aber aus Bröggerit<sup>1)</sup> und Pechblende abschieden. Unsere Bleipräparate wurden stets in folgender Weise hergestellt.

Das Mineral oder die bleireichen Substanzen der Uranabfälle werden in Salpetersäure gelöst und aus 2-procentiger wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, dann mit schwefelwasserstoffhaltiger 2-procentiger Salzsäure ausgewaschen. Diese Sulfide digerirten wir mit einem Gemisch von Ammoniak und gelbem Schwefelammonium bei 30° 6 Stunden lang, dann filtrirten wir und wuschen mit dieser Mischung und schliesslich mit Wasser vollständig aus. Der Rückstand enthielt Schwefelblei, Schwefelwismuth und Schwefelkupfer. Daraus vertrieben wir mit starker Salzsäure zunächst den Schwefelwasserstoff und führten dann durch Eindampfen mit Schwefelsäure Alles in Sulfat über. Aus diesem zogen wir mit 10-procentiger Schwefelsäure Wismuth und Kupfer aus; es blieb nur unlösliches Sulfat zurück. Dieses war durch Kathodenstrahlen activirbar, woraus folgt, dass die neue Substanz dem Blei sich sehr ähnlich verhält, analytisch mit diesem verglichen werden und von diesem begleitet sein kann.

Zur specielleren Trennung führten wir das Sulfat nach der Zersetzung durch Soda in Chlorid über und krystallisirten dieses fractionirt aus Wasser. Die activirbare Substanz häuft sich dann in den leichter löslichen Theilen an. Ausserdem enthalten diese, falls sie aus Pechblende<sup>2)</sup> hergestellt wurden, noch ein Metall von ganz absonderlichen Reactionen.

Zunächst beobachtet man, dass die Chloridlösung der leichtest löslichen Fractionen beim Eindampfen sich gelb bis braungelb färbt. Löst man den Rückstand in Wasser, so erhält man eine gelbliche Lösung, aus der durch Schwefelwasserstoff nach Zusatz von Salzsäure bis zu 3 pCt. ein braunes, bald schwarz werdendes Sulfid ausfällt. Dies wuschen wir wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit gelbem Schwefelammonium, rauchten mit Salzsäure und schliesslich mit Salpetersäure und Schwefelsäure ab. Dieses Sulfat war in verdünnter Schwefelsäure unlöslich und wurde durch Kathodenstrahlen stark activ. Der Vergleich

<sup>1)</sup> Ueber die quantitative Analyse dieses Minerals vergl. die nachstehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Im Bröggerit fanden wir diese neueste Substanz nicht.

mit dem aus Bröggerit in gleicher Weise dargestellten, noch stärker activirbaren Sulfat bewies, dass in dem Präparat aus Pechblende noch eine neue Beimengung vorkommt. Reine 5-procentige Kalilauge färbte das Sulfat zunächst bräunlichgelb, beim Erwärmen entstand eine klare Lösung. Diese wurde von oben her bald braun und schied dann beim Erhitzen eine Menge violettbrauner Flocken ab. Die Flocken lösten sich in verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe und hinterliessen beim Eindampfen eine braungelb tingirte Krystallmasse. Das Nitrat war im trocknen Zustande braun gefärbt, in wässriger Lösung braungelb, etwa ähnlich wie eine Ruthenchloridlösung. Daraus fielen durch Ammoniak allmählich braune Flocken heraus. Die Farbe des Jodids ist dunkelroth. Ferrocyankalium gab mit der Nitratlösung keine Farbreaction.

Zwar hat unsere Substanz manche Aehnlichkeit mit dem Ruthenium, doch ist das Ruthenisulfat eine orangegelbe, zerfliessliche, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, während unser Sulfat weiss gefärbt ist und sich in Wasser und verdünnter Schwefelsäure nicht auflöst. Auch verträgt unser Sulfat eine Temperatur von 400–500° ohne sich merklich zu zersetzen. Erhitzt man dieses mit Soda bei Luftabschluss auf 450°, so geht beim nachfolgenden Ausziehen mit Wasser der grösste Theil farblos in Lösung, der Rückstand ist gelb.

Das Aequivalentgewicht dieser gefärbten Beimengung ist viel niedriger als das des Bleies. Wir analysirten das Sulfat in der früher<sup>1)</sup> mitgetheilten Weise und erhielten aus 0.0643 g Substanz 0.0762 g  $\text{BaSO}_4$ . Daraus folgt ein Gehalt von 48.75 pCt.  $\text{SO}_4$  und ein Aequivalentgewicht des Metalles = 50.46. Ist dies zweierthig, dann ist das Atomgewicht = 100.92. Es wäre dies also das homologe Mangan. Doch haben wir diese Substanz noch viel zu wenig untersucht, als dass wir mehr denn Vermuthungen aussprechen könnten.

Auf die Activirbarkeit unserer Bleipräparate scheint dieser Stoff keinen Einfluss zu haben.

Die andere Componente der leichtest löslichen Fractionen steht dem gewöhnlichen Blei viel näher als die erwähnte färbende Substanz. Sie findet sich im Bröggerit in grösserer Menge als im Uranpecherz, giebt beim Fälln aus der kaliakalischen Lösung durch Bromwasser und darauffolgenden Zusatz von Essigsäure ein im Vergleich zum Bleidioxyd heller gefärbtes, höheres Oxyd, das mehr dem Eisenhydroxyd ähnlich ist. Das Jodid ist gelb; das Sulfid fällt aus 4-procentiger Salzsäure durch Schwefelwasserstoff zuerst bräunlich, dann schwarz aus, ohne dass wir eine rothe Zwischenfarbe beobachteten. Die bislang reinste Substanz stellten wir aus Bröggerit dar, indem wir das Chlorid fractionirt krystallisirten; die leichtest löslichen Antheile wurden zur Trockne eingedampft, mit reinem Wasser aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 9 [1901].

gezogen<sup>1)</sup>, dann durch Einengen und Zusatz einiger Tropfen Salzsäure noch kleine Mengen Chlorblei ausgeschieden und die Mutterlauge 4-procentig salzsauer gemacht. Schwefelwasserstoff schlug ein schwarzes Sulfid nieder, das in der früher<sup>2)</sup> erwähnten Weise in Sulfat verwandelt, gewaschen und getrocknet wurde. Davon gaben 0.1086 g nach dem Zersetzen mit Soda bei 400 – 500° 0.0946 g BaSO<sub>4</sub>, was einen Gehalt von 35.83 pCt. SO<sub>4</sub> ergibt. Das Aequivalentgewicht folgt daraus zu 85.98.

Da nun unsere Gründe für die früher angenommene Vierwerthigkeit durch die Auffindung der vorhin erwähnten, gefärbten Beimengung hinfällig geworden sind, so halten wir es im Hinblick auf die grosse Aehnlichkeit mit dem Blei für wahrscheinlich, dass das fragliche Metall im Sulfat zweiwerthig ist. Aus dieser, noch zu beweisenden Annahme würde dann das Atomgewicht = 171.96 folgen, und wir hätten so das höhere Homologe des Zinns vor uns, also das Metall, das im periodischen System die Lücke zwischen Zinn und Blei ausfüllt. Doch ist diese Möglichkeit noch keineswegs als bewiesene Thatsache anzusehen. Auch können wir nicht mit Bestimmtheit behaupten, dass diese Substanz die Activirbarkeit bedingt. Ausdrücklich betonen müssen wir, dass die Schwefelsäurebestimmungen im Sulfate nur in der angegebenen Weise zu brauchbaren Resultaten führen; denn wenn man mit Soda-lösung auch längere Zeit (4 Stunden) kocht und die Flüssigkeit wiederholt erneuert, so erhält man viel zu wenig Schwefelsäure, z. B. nur 22.34 pCt. SO<sub>4</sub><sup>3)</sup>. Selbst wenn das Sulfat in reiner, verdünnter, salzsaurer Lösung direct mit Chlorbaryum gefällt wird, erhält man zu niedrige Werthe, z. B. 26.8 pCt. SO<sub>4</sub> und 28.7 pCt. SO<sub>4</sub>. Es folgt daraus, dass das Sulfat im Vergleich mit dem Bleisulfat die Schwefelsäure viel schwieriger abgibt.

Ausser der vorhin mitgetheilten Analyse haben wir noch eine Reihe von Bestimmungen, die für weniger reines Material, z. B. 34.41 pCt. SO<sub>4</sub>, 33.54 pCt. SO<sub>4</sub>, 33.69 pCt. SO<sub>4</sub>, also sämmtlich höhere als für Bleisulfat (31.71 pCt. SO<sub>4</sub>) berechnete Werthe, ergaben. Um unsere Bestimmungsmethode zu controlliren, analysirten wir in genau gleicher Weise auch zwei Sulfate, die aus den schwerst löslichen Chloridfractionen erhalten wurden.

0.7428 g Sbst.: 0.5752 g BaSO<sub>4</sub> — 0.2440 g Sbst.: 0.1858 g BaSO<sub>4</sub>.  
PbSO<sub>4</sub>. Ber. SO<sub>4</sub>. 31.71. Gef. SO<sub>4</sub> 31.91, 31.37.

Daraus folgt also die Zuverlässigkeit unserer Methode und die Thatsache, dass die leichter löslichen, als Sulfate stark activirbaren Fractionen einen Stoff mit niedrigerem Aequivalentgewicht als das

<sup>1)</sup> Wismuth müsste hierbei als Oxychlorid zurückbleiben.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 9 [1901].

<sup>3)</sup> cf. unsere Annahme eines zweiten Sulfates, diese Berichte 34, 11 [1901].

Blei hat, einschliessen, während die schwerer löslichen Theile reines Bleisalz enthalten.

Unsere Versuche über die Strahlungsfähigkeit haben uns neuerdings wichtige Aufschlüsse gegeben.

Zunächst ist hervorzuheben, dass die durch Kathodenstrahlen activirten Sulfate ihre Wirksamkeit bis jetzt fünf Wochen lang beibehielten. Die Grenze der Wirkungsdauer können wir vorerst nicht angeben.

Durch  $\frac{1}{4}$ -ständiges Erhitzen bis zur Rothgluth wird die Strahlungsfähigkeit nicht aufgehoben, sondern nur wenig vermindert.

Chemische Umsetzungen ergaben das überraschende Resultat, dass z. B. durch Ueberführung in Sulfid (mit wässrigem Schwefelammonium) ein auch nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  absolut inactives Präparat entstand. Als aber ein stark actives Sulfat mit Schwefelwasserstoff im Rose-Tiegel in Sulfid verwandelt wurde und dieses nach dem Zersetzen mit Salzsäure aus der wässrigen Lösung mit Schwefelsäure als Sulfat regenerirt wurde, war dies noch deutlich activ, wenn auch schwächer als das Ausgangspräparat.

Das stark active Sulfat verwaandelten wir durch Digeriren mit Jodkaliumlösung in gelbes Jodid und liessen darauf 10 Minuten lang Kathodenstrahlen einwirken. Wir beobachteten grüne Fluorescenz und oberflächliche Zersetzung, aber dies Jodid war danach, auf die Platte gebracht, wirkungslos.

Daraus folgt, dass die Activirbarkeit durch Kathodenstrahlen dem Sulfat eigenthümlich ist, und dass auch dieses die Emissionsfähigkeit besitzt, während das Sulfid diese Eigenschaft in latenter Form zurückhalten kann.

Wichtiger noch ist der augenscheinliche Zusammenhang der Radioactivität unseres Sulfates mit der längst bekannten, sichtbaren Phosphorescenz. Wir erhitzen nämlich Radiobleisulfat (so wollen wir das activirbare Sulfat nennen), das noch viel gewöhnliches Bleisulfat enthielt, mit dem gleichen Gewichte Schwefel im Rose-Tiegel mit durchloctem Deckel, bis keine Schwefeldämpfe mehr entwichen. Dadurch erhielten wir ein graues Präparat, das aus einem Gemisch von Sulfat und Sulfid bestand. Dies fluorescirte unter den Kathodenstrahlen mit weissem Lichte, leuchtete auch ca. 2 Minuten lang sichtbar nach, zeigte aber dann auf der Platte fast keine Wirksamkeit mehr. Dann erhitzen wir unsere Substanz, um das Sulfid zu oxydiren, und rauchten mit Schwefelsäure ab. So erhielten wir wieder reines Sulfat. Dies zeigte sich nach der Kathodenbestrahlung kräftig activ.

Die sichtbare Phosphorescenz und die für das menschliche Auge unsichtbare Radioactivität können also bei demselben Materiale nach theilweiser chemischer Umwandlung durch die Wirkung der Kathoden-

strahlen erzeugt werden. Sollte dies nicht einen engeren Zusammenhang zwischen beiden Strahlungen erkennen lassen?

Um dem Einwande zu begegnen, als handle es sich bei unseren radioactiven Sulfaten im Wesentlichen um eine schwache gewöhnliche Phosphorescenz, weisen wir auf die lange Dauer der Wirksamkeit hin und erwähnen hier noch unsere Versuche über die Durchdringungsfähigkeit der durch Kathodenstrahlen in unseren Präparaten erregten Strahlen. Ein Aluminiumblech von 1 mm Dicke wurde so leicht durchdrungen wie die Glasschicht der photographischen Platte. Ein kaum dickeres Kupfer-, Zink- oder Blei-Blech hielt dagegen die Strahlen völlig zurück. Auch eine dünne Schwefelschicht hob die Wirkung auf. Die Bromsilbergelatineschicht ist nicht durchlässig, daher die Schwärzung nur an der der Substanz zunächst liegenden Seite, wenn auch sehr stark, auftritt; eine Kautschukplatte, die für die sichtbaren Strahlen wegen ihrer schwärzlich-braunen Farbe nicht durchsichtig war, wurde ohne bemerkbare Abschwächung durchsetzt, doch zeigte sich hier eine sehr auffallende Ausbreitung der Wirkung.

Wir legten nämlich unsere Substanzen immer in Häufchen in den Innenraum eines 2 cm weiten Porzellanringes, der auf der zu durchdringenden Zwischenschicht auflag. Bestand diese aus Papier, Glas oder einer Aluminiumplatte, so zeigten sich beim Entwickeln der Platte die geschwärzten Stellen nur da, wo obenauf die Substanztheilchen gelegen hatten. Bei Anwendung von Kautschuk waren zwar diese Flecken auch sehr deutlich sichtbar, aber rundum, soweit der Porzellanring reichte, war eine kreisförmige Fläche schwach grau gefärbt. Ein Druckbild kann die Erscheinung nicht sein; wahrscheinlich erwecken die Strahlen in diesem Kautschuk eine Fluorescenz.

Die Wirkung auf das Elektroskop theilt die Strahlung unseres Sulfates mit den Becquerel-Strahlen und dem ultravioletten Lichte. Bei zwei Präparaten, die auf die photographische Platte nicht mehr sehr stark wirkten, klappten die Blättchen in 1.5 resp. 1 Minute zusammen, während dies 15 Minuten dauerte, als auf den Teller des Elektroskops die gleiche Gewichtsmenge gewöhnliches Bleisulfat gelegt wurde.

Zum Unterschiede von Kathodenstrahlen geht die Wirkung der Radiobleisulfate durch Glas und eine 1 cm dicke Luftschicht ohne bedeutende Schwächung hindurch. Wir legten das Präparat (ca. 0.8 g) in ein kleines Glasschälchen, das auf einen 2 cm weiten Porzellanring gesetzt werde. Dieser lag dann auf der Glasseite der photographischen Platte. Nach 20-stündiger Expositionsdauer zeigte diese beim Entwickeln einen kreisförmigen schwarzen Fleck von derselben Ausdehnung wie die vom Ring umspannte Fläche. Schätzungsweise war die Wirkung hierbei etwa halb so stark, als wenn die Substanz direct auf die Glasseite gelegt wurde.

Unsere Strahlen sind zweifellos den Becquerel-Strahlen nahe verwandt und werden erregt durch Kathodenstrahlen. Da diese schon bei 5 Minuten langer Einwirkung unsere Sulfate in den Stand setzen, wochenlang Energie auszusenden, so ist die Frage von grosser Bedeutung: Welche Arbeit leisten die Kathodenstrahlen in unserem Sulfat? Eine molekulare Umlagerung ist ausgeschlossen, da nach chemischer Umsetzung und schliesslicher Wiedergewinnung das Sulfat noch activ ist.

Bekanntlich laden die Kathodenstrahlen Metalltheile elektrisch negativ, und man könnte nun glauben, unsere Präparate nähmen bei der Bestrahlung elektrische Ladung auf, wären also Accumulatoren für polare elektrische Energie. Diese Annahme widerlegten wir aber dadurch, dass wir mit Kanalstrahlen auf unser stärkst actives Radiobleisulfat 10 Minuten lang einwirkten. Die Kanalstrahlen oder Anodenstrahlen laden mit positiver Elektrizität und mussten daher die Wirksamkeit unserer durch Kathodenstrahlen erregten Präparate aufheben, falls hier eine polare Energie vorhanden ist.

Unser Radiobleisulfat fluorescirte im Anodenlichte<sup>1)</sup> weiss<sup>2)</sup>, war aber danach nicht nur nicht weniger activ, sondern es schien sogar noch etwas stärker<sup>3)</sup> wirksam geworden zu sein. Wir nehmen daher an, dass in unserem Radiobleisulfat durch die Kathoden- und wohl auch durch die Kanal-Strahlen ein Schwingungszustand erregt wird, der dann allmählich durch Ausstrahlung verschwindet. Der Sitz dieser Schwingungen liegt wahrscheinlich nicht im Sulfatmoleküle, sondern in den Atomen des activirbaren Metalls. So wird es begreiflich, dass durch Verwandlung des activirten Sulfates in Sulfid die intraatomistischen Schwingungen zwar ihre Aeusserungsfähigkeit verlieren, latent werden, dass sie aber wieder hervortreten, wenn durch die Rückverwandlung in Sulfat die frühere Form wieder hergestellt ist. Es lässt sich auch denken, dass Schwingungen innerhalb der kleinen Dimensionen der Atome kleinere Wellenlänge haben als die unserem Auge sichtbaren Strahlen des phosphorescirenden Strontium- oder Baryum-Sulfidmoleküls.

<sup>1)</sup> Wir benutzten die bekannte Anordnung von W. Wien.

<sup>2)</sup> In den Kathodenstrahlen leuchtet dies Sulfat blau.

<sup>3)</sup> Ein radium-baryum-haltiges Sulfat wurde durch Anodenbestrahlung gleichfalls nicht geschwächt.