

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

(3. Mittheilung.)

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

(Eingegangen am 12. August 1901.)

Wir haben früher¹⁾ gezeigt, dass man aus verschiedenen uranhaltigen Mineralien nach den geläufigen analytischen Methoden Bleisulfat erhält, das ausser der Radioaktivität noch viele chemische Eigenschaften besitzt, welche auf die Anwesenheit neuer Grundstoffe hinweisen. Hierfür haben wir neuerdings vielfache Bestätigung erfahren; doch müssen wir uns, der Uebersichtlichkeit halber, in dieser Mittheilung darauf beschränken, die Darstellungsweise und die Eigenschaften des die Aktivität bedingenden Stoffes zu beschreiben. Um das Verständniss zu erleichtern, wollen wir die wichtigsten Resultate in kurzer Fassung voranstellen und dann die ausführliche Beschreibung der Versuche in derselben Ordnung anschliessen.

1. Radioactives Blei findet sich im Brøggerit, Cleveit, Uranpecherz, Alvit, Samarskit aus Norwegen, Uranglimmer, Euxenit von Hitteröö, aber nicht in dem mit diesem nahe verwandten Aeschynit vom Ural.

2. Die active Substanz wird wie das Blei aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, bildet ein unlösliches Sulfat und Chromat, ist als Chlorid und Nitrat in reinem Wasser, ebenso in Kalilauge löslich und wird durch Ammoniumcarbonat gefällt. Zur Trennung vom Blei fällt man die Chloridlösung mit reinem Kochsalz, wobei der active Stoff grösstentheils in Lösung bleibt, oder man übergiesst das Chlorid mit 3-prozentiger Salzsäure und leitet Schwefelwasserstoff ein. Die neue Substanz geht dabei in Lösung, da die freie Säure die Bildung des Sulfides verhindert, während das Blei grösstentheils als Sulfid zurückbleibt.

Das Chromat wird auch durch wiederholtes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure nicht zersetzt, zum Unterschiede von Bleichromat.

3. Die ursprüngliche Aktivität des aus den erwähnten Mineralien nach der unten beschriebenen Methode dargestellten Bleisulfats beruht auf der Anwesenheit der von uns entdeckten, neuen, activen Substanz und kann nicht durch Beimengung oder Induction von Radium, Polonium, Actinium verursacht sein, da künstliche Gemische von gewöhnlichem Bleisalz mit diesen Leuchtstoffen durch die von uns gebrauchten

¹⁾ Diese Berichte 33, 3126 [1900]; 34, 8, 907 [1901].

Isoährungsmethoden vollständig zerlegt werden und inactives Bleisulfat liefern.

4. Die ursprüngliche Aktivität erlischt nach ca. 6 Monaten und lässt sich dann wieder durch Kathodenstrahlen¹⁾ erwecken.

5. Auf das Elektroskop wirken die verschiedenartigsten Verbindungen des radioactiven Bleies annähernd gleich stark; auf die photographische Platte wirkt durch Aluminium ebenso wie durch Glas nur das Sulfat; dieses wird besonders kräftig durch Abrauchen mit Salpetersäure und Schwefelsäure, sowie durch 15-stündiges Erhitzen auf 450° bei Luftzutritt.

6. Die photographische Wirkung unseres nach dem unten folgenden Verfahren dargestellten Sulfates übertrifft die von frisch bereitetem Wismuthoxychlorid aus Pechblende (Polonium) und erreicht die Stärke des aus diesem selben Mineral ausgeschiedenen Baryumsulfates (radiumhaltig).

Dagegen ist die Wirkung unseres Sulfates auf das Elektroskop viel geringer als die der photographisch weniger kräftigen Polonium-präparate. Ein Poloniumoxochlorid, das nur halb so stark die Platte schwärzte, entlud das Elektroskop viermal so rasch als das damit verglichene Radiobleisulfat. Daraus folgt, dass die photographisch nachweisbare Strahlung nicht identisch ist mit dem die Zerstreuung elektrischer Ladungen herbeiführenden Agens.

Experimenteller Theil.

Radioactives Bleisulfat haben wir neuerdings aus einer grösseren Anzahl von uranhaltigen Mineralien abgeschieden und von übereinstimmendem, chemischem und physikalischen Verhalten gefunden. Bröggerit und Cleveit enthalten am meisten wirksame Substanz, dann folgen Uranpecherz, Uranglimmer, Euxenit von Hitteröö, Alvit und Samarskit. Von Alvit hat uns die Firma de Haën die nach dem Aufschliessen mit Schwefelsäure ungelöst zurückbleibenden Sulfate freundlicher Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier unseren Dank aussprechen. Zur Darstellung von Radiobleisalz eignen sich besouders die Sodafällungen der Urannitratmutterlaugen. Hiervon hat uns Ihr. Dr. Julins Bidtel in Meissen 10 kg überlassen, was uns zu besonderem Dank verpflichtet. Diese Sodafällungen enthalten Arsensäure, Kupferoxyd, Bleioxyd (radiobleihaltig), Wismuthoxyd (poloniumhaltig), Eisenoxyd, Kalk und Baryumcarbonat (radiumhaltig). Von seltenen Säuren fanden wir noch Molybdän- und Vanadin-Säure. Durch Erhitzen mit Salzsäure, Abrauchen mit Schwefelsäure und Auswaschen mit schwefelsaurem Wasser erhält man bequem Blei-, Calcium-

¹⁾ Die Versuchsanordnung siehe diese Berichte 34, 907 [1901].

und Baryum-Sulfat ziemlich frei von den übrigen vorerwähnten Stoffen des Rohmaterials. Das Sulfatgemisch wird unter Wasser fein zerrieben und mit Schwefelammonium wiederholt ausgezogen. Darauf dampft man mit Salzsäure wiederholt ein, bis das Sulfid grösstentheils zersetzt ist. Unvollständig angegriffen wird hierbei das Sulfid des früher¹⁾ von uns erwähnten, gefärbten, noch nicht näher untersuchten Elementes, während das Radiobleisulfid auch durch verdünnte Salzsäure rasch in Chlorid verwandelt wird. Darauf kann man auch ein Verfahren gründen, um die Hauptmenge der activen Substanz von Blei, Kupfer, Wismuth etc. zu trennen. Uebergiesst man nämlich das nach vorstehender Angabe hergestellte Chlorid, etwa 150 g, mit 3000 ccm Wasser und 240 ccm reiner, rauchender Salzsäure und leitet dann mehrere Stunden lang Schwefelwasserstoff ein, so bleibt ein Gemisch von Chlorblei mit Bleisulfid, Wismuth- und eventuell Kupfer - Sulfid ungelöst, während das Radiobleichlorid nahezu vollständig in Lösung geht, allerdings noch begleitet von gewöhnlichem Bleichlorid.

Da aber bei grösseren Flüssigkeitsmengen das Arbeiten mit Schwefelwasserstoff sehr unangenehm und lästig ist, so verdient das folgende Verfahren den Vorzug.

Das Chloridgegenre wird für 100 g mit 500 ccm 15-prozentiger reiner Kochsalzlösung (schwefelsäurefrei) und 1 ccm rauchender Salzsäure erhitzt und dann erkalten gelassen. Beim Filtriren bleibt fast alles Chlorblei zurück, während das Radiobleichlorid in Lösung geht. Doch empfiehlt es sich, das Extrahiren mit Kochsalzlösung zu wiederholen. Die Filtrate verdünnt man mit Wasser²⁾ auf das doppelte bis dreifache Volumen und fällt dann mit Schwefelwasserstoff. Das Sulfid wird mit 1-prozentiger Salzsäure, dann mit Schwefelammonium gewaschen, zur vollständigen Reinigung wieder in Chlorid verwandelt, erneut mit Kochsalzlösung extrahirt und wieder als Sulfid gefällt.

Alsdann dampft man mit Salzsäure und danach mit Salpetersäure und Schwefelsäure ein, wäscht mit verdünnter Schwefelsäure aus und erhitzt den Rückstand nach Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure und Salpetersäure auf 450° während mehrerer Stunden. Ueber die chemische Zusammensetzung solcher Präparate haben wir schon früher³⁾ einige Mittheilungen gemacht, und wir werden diese demnächst vervollständigen. Hier seien nur die physikalischen Eigenschaften ausführlich besprochen.

¹⁾ Diese Berichte 34, 909 [1901].

²⁾ Die Anwesenheit von Chlornatrium erschwert die Fällung von Radiobleichlorid und auch von gewöhnlichem Bleichlorid durch Schwefelwasserstoff sobald ein wenig (ca. 1.2 pCt.) freie Salzsäure vorhanden ist.

³⁾ Diese Berichte 34, 8 [1901] und 34, 907 [1901].

Das Sulfat wirkt auf die photographische Platte durch Glas, Aluminium, Kautschuk, Luft, Papier sehr kräftig und zwar stärker als das Wismuthoxychlorid (Polonium), das aus demselben Ausgangsmaterial gleichzeitig abgeschieden wurde. Aber die entladende Wirkung am Elektroskop ist bei den Poloniumpräparaten erheblich stärker als bei dem photographisch wirksameren Radiobleisulfat.

Um dieses mit den bekannten Phosphoren (speciell Balmain'scher Leuchtmasse) zu vergleichen, exponirten wir unser Sulfat 2 Monate lang unbedeckt dem directen Tageslichte, konnten aber weder eine Verstärkung noch eine Schwächung der photographischen Aktivität wahrnehmen. Daraus wie aus der Durchdringung von Aluminiumblech folgt die Verschiedenheit unserer Erscheinung von der längst bekannten Phosphorescenz der Erdalkalisulfide. Unser Sulfat sendet Becquerel-Strahlen aus.

Die Anwesenheit von Radium oder Polonium ist zwar nach der Darstellungsweise ausgeschlossen, doch haben wir ein gegen die Platte bereits geprüftes Präparat aus Cleveit nochmals in der beschriebenen Weise gereinigt und fanden dann die Wirkung sogar verstärkt, weil durch die abermalige Extraction des Chlorides mit Kochsalzlösung noch ein wenig inactives Bleichlorid entfernt worden war. Indessen bleibt immer noch der Einwand, dass unsere analytischen Methoden ungenügend seien, um Radium (verhält sich wie Baryum) und Polonium (verhält sich wie Wismuth) vom Blei absolut vollständig zu trennen.

Doch haben wir auf folgende Weise sicher bewiesen, dass die Aktivität, wie sie den Radiobleipräparaten anhaftet, nicht von derartigen Beimischungen herrühren kann.

Wir fanden, dass radiumhaltiges Bleisulfat die Platte anders belichtet als unser Sulfat. Legt man von beiden etwa gleiche Mengen auf die Glasseite der Platte (natürlich im Dunkeln), exponirt gleich lange und entwickelt alsdann, so erscheint die Schwärzung bei radiumhaltigem Sulfat zuerst auf der Oberfläche der Bromsilbergelatineschicht, also an der der Substanz entfernter gelegenen Seite der Schicht, während bei unserem Sulfate die Schwärzung an der dem Glase anliegenden Seite zuerst auftritt. Die Radiumstrahlen durchdringen also die empfindliche Schicht leichter als die Radiobleistrahlen.

Mischte man sehr stark actives Radiumchlorid (aus den Präparaten de Haën's hergestellt) mit dem dreifachen Gewicht Chlorblei, so erhält man einfach durch Krystallisiren aus schwach salzsaurer Lösung Chlorbleikristalle, die für sich und auch nach Umwandlung in Sulfat inaktiv sind; aus der Mutterlauge erhielten wir durch Fällen mit Schwefelwasserstoff und sorgfältiges Auswaschen mit schwach salzsäurehaltigem Wasser Schwefelblei, das als Sulfat keine Wirkung auf die Platte zeigte.

Ebenso entstand aus einem Gemisch von Poloniumchlorid (direct vor dem Versuch stark activ!) mit gewöhnlichem Chlorblei nach dem Ausziehen mit reinem Wasser, Fällen mit Schwefelwasserstoff, Ueberführung in Sulfat und Waschen mit verdünnter Schwefelsäure ein Bleisulfat ohne photographische Wirksamkeit.

Durch diese Versuche ist bewiesen, dass weder eine Beimengung, noch eine Induction von Radium oder Polonium die ursprüngliche Aktivität unseres Radiobleisulfates bewirkt.

Ganz auffallend unterscheidet sich unser Radioblei von Radium, Polonium, Actinium dadurch, dass es nur als Sulfat von der beschriebenen Darstellungsweise auf die Platte wirkt.

Das aus stark activem Sulfat bereitete Sulfid, Chlorid, Chromat, Jodid, Carbonat, Oxyd ist photographisch wirkungslos; doch entsteht aus solchen Verbindungen durch Zurückführung in Sulfat wieder ein Präparat von der anfänglichen Stärke. Das Chromat des Radiobleies wird nur dann in Sulfat verwandelt, wenn man mit Schwefelammonium digerirt, den Rückstand mit Salzsäure und Schwefelsäure eindampft und mit verdünnter Schwefelsäure das Chromisalz auszieht. Zwei in dieser Weise aus intermediärem inaktivem Chromat hergestellte Sulfate erwiesen sich nach dem Abrauchen mit etwas Salpetersäure und Schwefelsäure und Erhitzen auf 450° so wirksam wie zuvor.

Wie empfindlich übrigens die photographische Aktivität unserer Substanz ist, folgt daraus, dass eine auch nur theilweise Ueberführung in Sulfid durch Erhitzen mit etwas Schwefel im offenen Rose-Tiegel die erwähnte Wirksamkeit aufhebt. Lässt man solches oder auch durch Digeriren mit Schwefelammonium bereitetes unwirksames Sulfid mehrere Wochen lang liegen und verwandelt es dann in Sulfat, so ist dieses wieder aktiv.

Höchst auffallend ist die in drei Versuchen erwiesene Thatsache, dass durch längeres Erhitzen (15 Stunden lang) auf 450° die photographische Aktivität erheblich gesteigert werden kann.

Was aber dem Vorhergehenden entsprechend für diese Eigenschaft gilt, darf man ja nicht übertragen auf die Fähigkeit, elektrische Ladungen zu zerstreuen. Am Elektroskop fanden wir keinen Unterschied zwischen Sulfat, Sulfid, Jodid, Chlorid, Chromat, Carbonat, während gegen die photographische Platte nur das Sulfat wirksam ist.

Für Radium- und Polonium-Präparate ist bekannt, dass ihre photographische Wirksamkeit in den verschiedensten Verbindungen annähernd die gleiche ist; wir überzeugten uns, dass ein und dasselbe Poloniummaterial als Oxychlorid und Sulfid gleich wirksam war.

Dies ist ein wichtiger Unterschied zwischen den länger bekannten Leuchtelelementen der Pechblende und unserem Radioblei. Da dieses nur als Sulfat photographisch wirksam ist, in allen ver-

schiedenartigsten Verbindungen aber gleichmässig auf das Elektroskop wirkt, so kann die auf der photographischen Platte nachweisbare Strahlung unmöglich auch die Zerstreuung der elektrischen Ladung bewirken. In Uebereinstimmung mit den neuesten physikalischen Forschungen über die Thorstrahlung und über die Entladung des Elektroskops in höheren Luftschichten könnte man denken, dass den radioaktiven Elementen ein feiner, vielleicht kaum wägbarer Stoff anhaftet, der allmählich ausströmt und dabei elektrische Ladungen zerstreuen kann und der secundär beim Abdissociiren Schwingungen erregt, die als Strahlung photographischen Effect haben. Dass unser Radiobleisulfat, nachdem es allmählich unwirksam geworden ist, durch Kathodenstrahlen reactivirt wird, könnte dann leicht erklärt werden durch die Annahme, dass die Kathodenstrahlen den erwähnten Stoff wieder zuführen. Wir müssen aber doch einwenden, dass die Aktivität unseres Radiobleisulfates durch 15-stündiges Erhitzen auf 450° nur gesteigert wurde und dies spricht gegen die Annahme eines flüchtigen abdissociirbaren Stoffes. Wir halten es für wahrscheinlich, dass innerhalb der Atome radioaktiver Stoffe Vorgänge sich abspielen, die nach aussen hin Strahlen verschiedener Wellenlänge, damit verschiedener Absorbirbarkeit und also auch verschiedener Wirksamkeit senden.

Unsere Versuche, ältere, unwirksam gewordene Radiobleisulfatproben durch Kathodenstrahlen wieder zu activiren, haben neuerdings nur Bestätigungen unserer früheren¹⁾ diesbezüglichen Mittheilung ergeben. Eine umfangreichere Untersuchung in diesem Gebiete können wir erst später durchführen, da die weitaus grösste Menge unseres Radiobleisulfates erst neuerlich aus den Abfällen und Mineralien abgeschieden wurde und deshalb noch stark primäraktiv ist.

Zur analytischen Charakteristik des Radiobleis wollen wir schliesslich hier noch einige Beobachtungen anfügen. Ausser durch die Fällbarkeit mit Schwefelwasserstoff aus schwach saurer Lösung und die Unlöslichkeit des Sulfates in verdünnter Schwefelsäure, schliesst sich das Radioblei dem gewöhnlichen Blei auch an im Verhalten der Salze gegen Kalilauge. Der active Stoff geht durch Kalilauge vollständig in Lösung und fällt daraus durch Schwefelwasserstoff wieder aus.

Dampft man das Nitrat zur Wasserbadtrockne ein und zieht dann mit reinem Wasser aus, so geht das Radibleinitrat vollkommen in Lösung und wird daraus durch überschüssiges Ammoniumcarbonat bis auf Spuren wieder ausgeschieden.

Das neutrale Chlorid ist in 96-prozentigem Sprit unlöslich wie das Bleichlorid.

Unterschiede im Verhalten von gewöhnlichem Blei und Radioblei bestehen, wie schon erwähnt²⁾, bei dem Chromat in Bezug auf die

¹⁾ Diese Berichte 34, 407.

²⁾ cf. S. 3037.

Zersetzbarkeit durch verdünnte Schwefelsäure. Die Chloride unterscheiden sich durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Kochsalzlösung¹⁾. Die Sulfide, aus den Sulfaten mit Schwefelammonium dargestellt, werden durch rauchende Salzsäure verschieden schnell zersetzt. Gewöhnliches Bleisulfid bleibt unter der Säure bei Zimmertemperatur längere Zeit bräunlichgrau, das Radiobleisulfid wird sofort weiss. Bleisulfat leuchtet unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen mit blauem Lichte, das radioactive Sulfat strahlt hierbei hellblau und phosphorescirt nachträglich.

Die sehr stark activen Sulfate färben sich beim Erhitzen auf 500° unter Luftzutritt intensiv rosa, fast wie Erbinoxid. Auch die Krystalle des Chlorides färben sich öfters schön rosa; aber hier wie bei dem Sulfat können wir noch nicht angeben, unter welchen Bedingungen diese Erscheinung mit Sicherheit auftritt. Von acht Proben des Sulfates, die sonst keine Verschiedenheit erkennen liessen, blieben zwei ungefärbt.

464. Alfred Stock und Martin Blix: Ueber das
Borimid, $B_2(NH)_3$.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Den Gegenstand der folgenden Mittheilung bilden eine Reihe bemerkenswerther Reactionen, welche uns die Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf das kürzlich beschriebene²⁾ Borsulfidsulfhydrat, $B_2S_3 \cdot H_2S$, ergab.

Das Borsulfidsulfhydrat stellten wir nach der früher gegebenen Vorschrift dar, doch setzten wir, um möglichst bromfreies Ausgangsmaterial zu erhalten, das Einleiten des Schwefelwasserstoffes in die Borboromidlösung 10—12 Tage fort.

Warum die Reaction zwischen Borboromid und Schwefelwasserstoff, welche zu Beginn äusserst lebhaft ist, sich gegen das Ende hin so ausserordentlich verlangsamt, wird durch die Beobachtung erklärt, dass krystallisierte Verbindungen von einem Molekül Borsulfid mit einem Molekül Borhalogen existiren, in welchen das Letztere nur schwer durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen ist. So erhält man die Verbindung $B_2S_3 \cdot BBr_3$ mit grösster Leichtigkeit, wenn man Borsulfidsulfhydrat in überschüssigem Borboromid auflöst und im Vacuum zur Trockne eindampft. Der Körper $B_2S_3 \cdot BBr_3$ hinterbleibt dann

¹⁾ S. 3035.

²⁾ Stock und Poppenberg, diese Berichte 34, 399 [1901].