

es in eine sehr wenig lösliche Verbindung, das basische Kupferchlorid, übergeht. Hier ist die Menge der gelösten Kupferionen so klein und in Folge dessen die Menge des Bicarbonats so gross, dass es ausfällt. Diese vielleicht auch technisch interessante Reaction tritt bei dem Nitrat nicht ein, weil auch hier wieder die grosse Elektroaffinität des Nitrations, welche die Bildung schwer löslicher Nitrate verhindert und auch die Seltenheit complexer Nitrate verursacht, eine Rolle spielt. In keinem Falle können die Versuche von Kühling als ein Beweis gegen die auf dem Massenwirkungsgesetz und der Dissociationstheorie beruhenden chemischen Anschauungen angesehen werden. Eine quantitative Verfolgung des Reactionsverlaufes würde eine noch vollkommenere Bestätigung dieser Anschauungen ergeben als die mitgetheilten qualitativen Befunde.

Gerade auf dem durch die Theorie von Nernst aufgeklärten Gebiete der Löslichkeitsbeeinflussung hat sich die Zuverlässigkeit und Fruchtbarkeit der Dissociationstheorie und der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes dadurch glänzend bewährt, dass nicht nur Löslichkeitserniedrigungen, die aus rein chemischen Gründen Niemand erwartet hätte, durch sie vorausgesagt wurden, sondern dass auch der Grad der Löslichkeitserniedrigung quantitativ in fast absoluter Uebereinstimmung mit der Beobachtung sich voransberechnen liess.

Braunschweig, Elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

#### 19. F. Giesel: Ueber radioactives Blei.

(Eingegangen am 21. December 1901.)

Aus einer grossen Menge Mutterlauge von Baryum-Radiumbromid, herrührend von der technischen Verarbeitung von ca. 2000 kg Uranerz, hatte ich<sup>1)</sup> mit Ammoniak und nach folgender Reinigung durch Schwefelwasserstoff ca. 3 mg einer intensiv radioactiven Substanz abgeschieden, die sich wie Blei verhielt und an Wirkung (am Leuchtschirm verglichen) besten Radiumpräparaten gleich kam. Die Substanz gewann dadurch an Interesse, dass sie unerwartet nach 1 Jahre noch starke Strahlung aufwies<sup>2)</sup>. Ich habe es daher freudig begrüsst, dass Hr. Demarcay mit grosser Liebenswürdigkeit sich der Mühe unterziehen wollte, eine genaue Spectraluntersuchung vorzunehmen.

Da die geringe, noch übrig behaltene Menge des Sulfides (ca. 1 mg) sich kaum von dem kleinen Filter mechanisch trennen liess, wurde dasselbe (mit der Substanz) verascht und mit concentrirter

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3570 [1900]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3775 [1901].

Salzsäure eingedampft. Die rückständige Masse, welche aus dem Chlorblei ähnlichen Nadeln bestand, wurde Hrn. Demarçay zugesandt.

Hr. Demarçay machte mir am 11. December 1901 folgende Mittheilung:

»Ihre Substanz erregt den Platineyanürschirm.

Das Spectrum der salzauren Lösung ergab, wie Ihre Anweisungen voraussehen liessen, besonders dasjenige des Bleies, welches die Hauptmasse der Substanz bilden muss.

In Spuren sind vorhanden: Calcium (immer zugegen), Baryum, Strontium, Chrom, Aluminium, Mangan, Wismuth, Zinn. Molybdän wahrscheinlich in sehr schwachen Spuren, Yttrium in sehr schwachen Spuren und vielleicht meinem Laboratorium entstammend. Magnesium in merklicher Quantität. Eisen in sehr merklicher Quantität.

Diese Substanzen repräsentiren die Gesamtheit der Linien bekannten Ursprungs, der starken, hervorragenden, schwachen und sehr schwachen des Spectrums mit Ausnahme zweier Linien, die zwar sehr schwach, aber von nicht fortleugbarer Grösse sind. Sie sind durch bekannten Ursprung passend nicht zu erklären.

Die eine Linie davon,  $\lambda$  3659.6, fällt mit einer ausserordentlich schwachen Linie des Eisens zusammen, die aber wahrscheinlich auf dem vorliegenden Spectrum unbemerkbar ist, weil das Spectrum des Eisens relativ schwach vertreten ist. Sie fällt auch mit einer Linie des Luftspectrums zusammen, die gleichfalls sehr schwach ist. Das Luftspectrum ist auf dem in Frage stehenden Cliché wenig sichtbar, indessen sind Spuren davon nachgewiesen.

Ich glaube nicht, dass diese Linie dem Eisen oder der Luft, oder beiden zukommt, ohne es jedoch fest behaupten zu wollen.

Die zweite, ausserordentlich schwache Linie,  $\lambda$  4116.8, die einer starken Linie des Platins benachbart ist, hat mit keiner anderen identificirt werden können.

Ich lege diesen beiden Linien eine gewisse Wichtigkeit bei, besonders wegen des für mich ganz unerwarteten Fehlens des Radiums. Seine Linien sind gänzlich abwesend. Wenn es vorhanden ist, ist es nur in ganz geringer Menge. Es wäre möglich, dass die Radioaktivität Ihrer Substanz von einem hypothetischen Körper herröhrt, welcher diese beiden Linien und einige der unendlich schwachen, die mit Stillschweigen übergangen sind, giebt — «

Diese Untersuchung lässt neben obiger Erklärung des Hrn. Demarçay noch eine andere Deutung der Radioaktivität meiner Substanz zu, nämlich die, dass gewöhnliches, durch Radium inducirt activirtes Blei vorliegt. Zwar verlieren nach den bisherigen Erfahrungen die inducirt activen Stoffe relativ schnell ihre Wirksamkeit,

doch wäre es möglich, dass unter den vorliegenden Bedingungen — minimale Mengen Blei, grosse Mengen Radium, lange, gegen 1 Jahr betragende Einwirkungsdauer — die resultirende Aktivität des Bleies neben grosser Intensität auch von verlängerter Dauer wäre.

Es soll dies durch den Versuch ermittelt werden.

Eine Zerlegung in activere und weniger active Theile durch chemische Processe würde nicht gegen diese Annahme sprechen, da ich mich überzeugt habe, dass auch das durch Radium inducirt activirte gewöhnliche Blei sich so anreichern lässt. Dasselbe hat ja früher schon Debierne bei dem durch Actinium künstlich activirten Baryum constatirt.

Hofmann und Strauss werden die Annahme eines neuen Elementes bevorzugen und obige Untersuchung als Bestätigung der Identität meiner Substanz mit ihrem »Radioblei« ansehen, um den Schlusspassus ihrer jüngsten Publication<sup>1)</sup> zu bekräftigen, welcher lautet: »Wir haben die Existenz eines dem Blei nahestehenden radioaktiven Stoffes zuerst nachgewiesen.«

Dieser Aussprach nötigt mich zu folgender Klarlegung.

Ich habe gezeigt<sup>2)</sup>, dass die Becquerel-Strahlung des »Radiobleies« nur eine sehr geringfügige ist, denn dieselbe ist erheblich schwächer als die der Pechblende, des Ausgangsproductes. Die relativ kräftige Wirkung des Sulfates schon nach 15 Stunden durch das Glas der photographischen Platte wird lediglich durch das Phosphorescenzlicht dieser Substanz bewirkt; daher das negative Resultat beim Chlorid, Sulfid u. s. w., die nicht, oder nicht genügend phosphoresciren. Sorgt man für Abhaltung dieser Lichtstrahlen, so findet auch nach 30 Stunden keine Einwirkung statt, die bei 1.2 mm Glasstärke erst nach 5 Tagen beginnt. Hofmann und Strauss halten nun die von ihnen nicht als Lichtwirkung erkannte Schwärzung der photographischen Platte für eine solche durch Becquerel-Strahlen und sprechen die so geprüfte Substanz als radioaktiv an, wie durch viele Beispiele aus ihren Mittheilungen belegt werden kann. Es sind deshalb alle Angaben derselben bezüglich der Wirkung durch das Glas der Platte kein Kriterium für die Radioaktivität, wie man annehmen musste, weil es sich um »radioactive« (abgekürzt »active«) Substanzen handelte<sup>3)</sup>. Dass das Becquerel-Strahlen vortäuschende Phosphorescenzlicht allerdings hier durch Becquerel-Strahlen<sup>4)</sup> constant erzeugt wird, habe ich erst

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3970 (1901).    <sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3772 [1901].

<sup>3)</sup> Unter radioactiven Substanzen werden solche verstanden, die Becquerel-Strahlen aussenden.

<sup>4)</sup> Möglicherweise erzeugen auch Kathodenstrahlen am gewöhnlichen Bleisulfat unter Umständen, z. B. bei Gegenwart gewisser minimaler Verunreinigungen, einige Zeit vorhaltende Phosphorescenz, die mit der photographischen Platte nachweisbar wäre.

erklärt, daher auch die Trugschlüsse von Hofmann und Strauss bezüglich der »latenten Aktivität«.

Zur besseren Beurtheilung der Stärke der Aktivität des »Radiobleies« sei angeführt, dass die ersten Poloniumpräparate der Curie's mehrere hundert Male wirksamer waren als Pechblende. In ihrer Schrift<sup>1)</sup> sagen Curie's, dass die neuen radioactiven Substanzen, also mit Einschluss von Polonium und Actinium, mindestens 100000 Mal activer seien als metallisches Uran. (Metallisches Uran verbält sich zu Pechblende etwa = 2 : 7.) Wenn also Hofmann und Strauss behaupten, dass das »Radioblei« in der Wirksamkeit nur noch vom Radium übertroffen wird, so ist das ganz unrichtig. Selbst wenn zugegeben wird, dass die mir zu Versuchen überlassenen Präparate nur  $\frac{1}{3}$  so stark wie die neuesten seien, so wäre die Intensität der Becquerel-Strahlung doch höchstens die dreifache der Pechblende.

Hier nach kann das »Radioblei«, wenn es neben Blei einen stark radioactiven Stoff enthält, diesen nur in sehr geringen Spuren enthalten. Unter diesen Umständen ist es unverständlich, wie ein vom Blei höchst abweichendes Atomgewicht gefunden werden konnte!

Von grösster Wichtigkeit für die Existenz eines neuen, radioactiven Stoffes im »Radioblei« ist die Bestimmung der »deutlichen Spectrallinie im Violett«. Die Spectralanalyse würde auch einen Anhalt für die Quantität der von Hofmann und Strauss in ihren »Radiobleipräparaten« angenommenen neuen Substanz geben, die sie anfangs schon für fast rein ausahen und auf Grund ihrer Atomgewichtsbestimmungen bereits in das periodische System einzureihen versuchten.

Da eine derartige Spectrallinie meine Substanz nicht aufweist, wäre hierdurch eine Identität mit dem »Radioblei« ausgeschlossen; auch hierüber kann nur die genaue Ausmessung des »Radiobleispektrums« Gewissheit verschaffen.

Die einfache, bisher nur erwiesene Thatsache, dass Chlorblei<sup>2)</sup> resp. Bleipräparate aus Uranerzen schwach activ sind, ist lange vor Hofmann und Strauss bekannt und von denselben auch angegeben<sup>3)</sup>. Andererseits sind die Mittheilungen der Genannten über das »Radioblei«, bezw. über das »radioactive Blei« so unsicher und in Folge vielfacher Abänderungen die Resultate und die gezogenen Folgerungen schliesslich so verworren, dass zunächst von dieser Seite Klarheit erwünscht ist. Ehe diese nicht eintritt, ist die citirte Behauptung von Hofmann und Strauss und der Prioritätsanspruch gegenstandslos.

<sup>1)</sup> »Les nouvelles substances radioactives et les rayons quelles emettent.« Paris 1900, S. 14.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1667 [1900].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 3127 [1900].