

435. S. M. Losanitsch: Die radioactiven Cinnabaryte.

[Auszug aus der Mittheilung der Serb. Akademie der Wissenschaft.]

(Eingegangen am 29. Juni 1904.)

In der letzten Zeit habe ich verschiedene serbische Erze und andere Mineralien auf Radioactivität untersucht, und dabei habe ich gefunden, dass einheimische Cinnabaryte von zwei verschiedenen Fundorten (Avala und Bare) eine deutliche radioactive Reaction auf die photographische Platte ausübten. Ich erlaube mir, die Ergebnisse dieser Versuche mit einigen Folgerungen hier mitzutheilen. Nachdem ich die Activität dieser unserer Quecksilbererze constatirt hatte, untersuchte ich auch fremde Quecksilbererze, aber dabei fand ich, dass nur noch die Erze von Idria (Oesterreich), und namentlich die Varietät »Ziegelerz«, radioactiv sind. Weitere Untersuchungen werden vielleicht ergeben, dass auch viele andere Quecksilbererze von einem radioactiven Element begleitet sind.

Für den Nachweis der Radioactivität wurden trockne Bromsilbergelatineplatten verwendet. Die pulverisirten Proben wurden in einem Bleigefässe mit Boden aus Papier auf die Platten gelegt und während 3–4 Tage liegen gelassen. Die entwickelten und fixirten Platten zeigten bei allen diesen Proben ziemlich gleich starke Reaction, die aber bedeutend schwächer ist als diejenige der Pechblende.

Die ersten Zeichen von Radioactivität habe ich an Avalaer Cinnabaryt nachgewiesen. Dieses Erz ist aber oft mit metallischem Quecksilber durchdrungen; deswegen hielt ich es für angezeigt, mich zu überzeugen, ob nicht etwa bei diesem Versuche die Reduction der photographischen Platte durch den Quecksilberdampf hervorgerufen werde. Dieses Bedenken konnte ich durch zwei Versuche beseitigen, nämlich: zuerst zeigte ich, dass reine Cinnabarytkrystalle radioactiv sind, und dann habe ich mich überzeugt, dass metallisches Quecksilber, in gleicher Weise zur Einwirkung gebracht, keine Reduction der photographischen Platte ausübte. Die active Wirkung des Cinnabaryts ist also einem radioactiven Elemente zuzuschreiben.

Die Avalaer Quecksilbererze kommen oft in so inniger Mischung mit Baryt vor, dass nicht daran zu zweifeln ist, dass sie gleichzeitig entstanden sind. Deswegen dachte ich zunächst, dass das Baryum, als dem Radium homologe Verbindung, der Träger der Radioactivität sei. Ich konnte mich aber bald überzeugen, dass aus dem Mineral ausgelesene Barytstücke garnicht radioactiv sind. Dieses Ergebniss hat mich zu dem Schluss geführt, dass der radioactive Bestandtheil des Cinnabaryts kein Radium sein kann. Denn wenn das Radium der active Bestandtheil des Avalaer Cinnabaryts wäre,

dann könnte man sich nicht erklären, warum zwei so nahe verwandte Elemente wie Baryum und Radium, deren Mineralien in Avala gleichzeitig entstanden sind, sich aus ihrer Mischung bei der Gesteinsbildung voneinander getrennt haben sollten. Wenn man ferner berücksichtigt, dass der radioactive Bestandtheil des Cinnabaryts ein Begleiter von vielen anderen Cinnabaryten ist, dann kann man als wahrscheinlich annehmen, dass das radioactive Element des Cinnabaryts mit dem Quecksilber verwandt ist, und dass es danach zu der Zn-Cd Hg-Reihe des periodischen Systems der Elemente gehören muss. Es könnte vielleicht ein Radiomercur sein, wenn ich ihm einen Namen geben darf.

Der radioactive Bestandtheil des Cinnabaryts hat bei allen untersuchten Proben gleich starke Reaction gegeben, welche, wie ich schon erwähnt habe, bedeutend schwächer war als diejenige der Pechblende. Die schwache Reaction dieses radioactiven Bestandtheils kann man vielleicht durch sein minimales Vorkommen erklären. Nach meiner Ansicht aber ist diese schwache Reaction auch ein Beweis dafür, dass das Radiomercur nicht identisch mit Radium ist, sondern dass es ein schwächeres radioactives Element ist, welches zu einer späteren, weniger positiven homologen Reihe des periodischen Systems gehört. Alle diese homologen Reihen werden, wie ich in einer theoretischen Abhandlung später entwickeln will, mit einem radioactiven Element endigen, und damit werden die einzelnen Reihen gleichzeitig schliessen. Ausserdem werden die radioactiven Elemente in den einzelnen homologen Reihen sich in der Stärke ihrer Strahlung von einander unterscheiden, je nachdem sie zu der stärker oder schwächer positiven homologen Reihe gehören. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die radioactiven Elemente in stark positiven homologen Reihen stärkere Strahlung aussenden als diejenigen radioactiven Elemente, welche zu den weniger positiven Reihen gehören. Nach dieser Voraussetzung lässt sich leicht erklären, warum das Radium, welches zu der zweiten, stark positiven homologen Reihe gehört, stärkere Strahlung aussendet als das Radiomercur, welches zu der neunten, nur schwach positiven homologen Reihe gehört.

Die Leichtflüchtigkeit ist bekanntlich eine charakteristische Eigenschaft der Zn-Hg-Reihe, und danach sollte das Radiomercur, wenn es diesen Elementen homolog ist, auch leicht flüchtig sein. Das stimmt mit der Thatsache überein, dass der zurückbleibende Theil des gerösteten Cinnabaryts keine Radioactivität zeigt. Das Radiomercur hat sich also beim Rösten mit dem Quecksilber verflüchtigt, was nicht der Fall wäre, wenn dasselbe identisch mit Radium sein würde.

Zusammenfassung: Durch die photographischen Versuche habe ich bewiesen, dass gewisse Quecksilbererze radioactiv

sind, und auf Grund gewisser Voraussetzungen habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass der radioactive Bestandtheil der Quecksilbererze ein Radiomercur ist. Diese Ansicht aber will ich durch Versuche bestätigen, welche ich demnächst auszuführen beabsichtige.

436. Ernst Erdmann: Oxydationsproducte des *p*-Phenylendiamins.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a. S.]

(Eingegangen am 14. Juli 1904.)

2. Oxydation von *p*-Phenylendiamin mit Wasserstoffsuperoxyd¹⁾.

Bringt man eine verdünnte *p*-Phenylendiaminlösung, welche wegen der meist sauren Reaction der im Handel erhältlichen Wasserstoffsuperoxydlösung mit etwas Soda versetzt ist, mit 3-procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung zusammen, so sieht man, wie sich die Flüssigkeit auch bei vollkommenem Luftabschluss zu trüben beginnt. Unter dem Mikroskop erweist sich die Trübung aus einheitlichen braunen Nadeln bestehend.

Nach einiger Zeit werden diese Krystallnadeln auch für das blosse Auge deutlich erkennbar und erreichen zuweilen, wenn die Ausscheidung nach 1—2-tägigem Stehen beendet ist, eine beträchtliche Grösse.

a) 6.5 g *p*-Phenylendiamin wurden in 500 ccm heissem Wasser gelöst, die Lösung in einen Glaskolben, welcher bis zum Rande 650 ccm fasste, filtrirt, mit 10 ccm Sodälösung (10 pCt.) versetzt und auf 30° abgekühlt. Sodann wurden 100 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung von 2.78 pCt. hinzugefügt, der Kolben bis zum Rande mit Wasser aufgefüllt und fest verstopft. Nach wenigen Minuten begann sich die Flüssigkeit zu trüben. Am anderen Tage wurden

¹⁾ Bandrowski hat durch Oxydation von *p*-Phenylendiamin mit Luft-sauerstoff oder Ferricyankalium eine krystallisirte, dunkelgefärbte Base erhalten (Monatsh. für Chem. 10, 123 [1889], diese Berichte 27, 480 [1894]). Beiläufig erwähnt er auch, dass Wasserstoffsuperoxydlösung zur Oxydation verwandt werden könne. Da aber nicht sicher feststand, ob bei Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd thatsächlich dasselbe Oxydationsproduct entsteht, so sei es mir gestattet, meine Beobachtungen über diese von mir zuerst gefundene und technisch verwertbete Reaction (D. R.-P. No. 47349) hier kurz wiederzugeben.