

verigen Beschaffenheit der Produkte und der dadurch verursachten Schwierigkeit der Messung nicht möglich. Anscheinend lag es bei einem Atomverhältnis $\text{Mn}:\text{C} = 5:1$. Sicherlich existieren aber noch manganreichere (wenn auch instabile) Verbindungen; denn das Auftreten ferromagnetischer Eigenschaften lediglich durch Bildung fester Lösungen ist nicht wahrscheinlich und auch nicht beobachtet worden¹⁾. Es sei noch bemerkt, daß auch mehrtägiges Altern bei 180° keine Änderung hervorbrachte. Alle Carbide mit über 7 % C waren nicht ferromagnetisch, auch nicht nach den Alterungsversuchen, die in siedendem Anilin über 40 Stunden lang durchgeführt wurden.

Die Pulverform machte natürlich auch die genaue Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit unmöglich. Sie war jedoch auch bei den hochprozentigen Carbiden noch von der Größenordnung der Metalle.

Zusammenfassung.

1. Es wurde festgestellt, daß beim Behandeln von feinpulverigem Mangan mit Methan oder Gemischen desselben mit Wasserstoff zwischen $600\text{--}900^\circ$ Carbide entstehen.

2. In reinem Methan wurden Carbide mit über 20 % C dargestellt, mit Gemischen gleicher Volumen Wasserstoff und Methan Carbide bis 15 % C.

3. Die für verschiedene Temperaturen festgestellten Sättigungsgrenzen lagen nicht bei einfachen Atomverhältnissen.

4. Aus dem Verhalten gegen Säuren wurde gefolgert, daß die Carbide nicht Derivate einfacher Kohlenwasserstoffe sind, wie z. B. Calcium- und Aluminiumcarbid.

5. Die magnetischen Eigenschaften wurden auf ihre Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt untersucht.

445. Kasimir Fajans und Paul Beer:

Das Verhalten der Radio-elemente bei Fällungsreaktionen.

(Eingegangen am 23. Oktober 1913.)

1. Einleitung.

Die Frage nach dem Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen beansprucht aus mehreren Gründen ein gewisses Interesse. Erstens ist es wichtig, bei Trennungsversuchen einer größeren Zahl von Radioelementen voraussehen zu können, wie sich die einzelnen

¹⁾ Vergl. S. Hilpert, Jahrbuch für Radioaktivität und Elektronik 10, 414 ff. [1913].

bei der gegebenen auszuführenden Fällung verhalten werden. Zweitens ist die Frage von Bedeutung, inwieweit das Verhalten dieser nur in äußerst kleinen Mengen zugänglichen Grundstoffe bei Fällungsreaktionen auf ihre chemische Natur zu schließen erlaubt, eine Frage, die durchaus noch nicht aufgeklärt ist. Drittens verspricht die nähere Untersuchung dieser Erscheinungen auch für die allgemeine Chemie wertvoll zu sein, indem man mit Hilfe der radioaktiven Elemente das chemische Verhalten der Materie bei äußerster Verdünnung genau und bequem studieren kann. Gelegentlich einer Untersuchung der chemischen Natur mehrerer Radioelemente¹⁾ mußten wir ihr Verhalten bei Fällungsreaktionen einem näheren Studium unterziehen und die erhaltenen Resultate erlauben, die oben erwähnten drei Punkte mit einer größeren Sicherheit zu übersehen, als es bisher möglich war.

Es erübrigt sich wohl, näher auszuführen, daß bei den winzigen Substanzmengen, mit denen man es im Falle der allermeisten Radioelemente zu tun hat, von direkten, filtrierbaren Fällungen nicht die Rede sein kann, und daß es sich zunächst nur um das Studium ihres Verhaltens bei Fällungen gewöhnlicher Elemente aus radioaktiven Lösungen handeln kann.

Man wird dann je nach der Natur der gewöhnlichen Elemente, welche in der Lösung zugegen sind, zwei Fälle unterscheiden müssen: entweder ist neben dem Radioelement in der Lösung dasjenige gewöhnliche Element vorhanden, das die gleiche Stelle im periodischen System einnimmt oder es sind nur andere Elemente zugegen.

2. Verhalten eines Radio-elementes in Gegenwart des Haupt-elementes seiner Plejade.

Im ersteren Falle kann man das Verhalten des Radioelements auf Grund der neuesten theoretischen²⁾ und experimentellen³⁾ Untersuchungen vollkommen übersehen. Solche Elemente, die in den Tabellen von Fajans²⁾ und von Soddy²⁾ die gleiche Stelle im periodischen System einnehmen — zur gleichen Plejade gehören —, sind nach allen Erfahrungen durch kein chemisches Mittel trennbar, und ihr Mengenverhältnis bleibt bei allen Fraktionierungsversuchen in den einzelnen Fraktionen unverändert. Befindet sich also ein kurzlebiges Radioelement mit dem gewöhn-

¹⁾ Vergl. K. Fajans und P. Beer, *Naturwissenschaften* **1**, 338 [1913].

²⁾ A. Russell, *Chem. N.* **107**, 49 [1913]; K. Fajans, *Phys. Z.* **14**, 136 und **B. 46**, 422 [1913]; F. Soddy, *Chem. N.* **107**, 97; *Jahrb. d. Rad. u. Elektr.* **10**, 188 [1913].

³⁾ A. Fleck, *Soc.* **103**, 381, 1052 [1913]; K. Fajans und P. Beer, *l. c.*; W. Metzener, *B. 46*, 979 [1913].

lichen, in wägbaren Quantitäten zugänglichen Element seiner Plejade, oder, wie wir es nennen wollen, mit dem Hauptelement seiner Plejade zusammen in Lösung, so ist sein Verhalten bei Fällungsreaktionen durch den obigen Erfahrungssatz vollkommen beschrieben. Das Studium dieses Verhaltens führt in diesem Falle gleichzeitig zur Ermittlung der chemischen Natur des Radioelementes, denn die Tatsache, daß es nicht gelingt, durch fraktionierte Fällungen das Radioelement von einem gewöhnlichen Element zu trennen oder ihr Mengenverhältnis zu ändern, kann als Beweis dafür dienen, daß diese Elemente in die gleiche Plejade gehören, also chemisch identisch sind.

Für die Beurteilung des dritten, eingangs erwähnten Punktes kann indessen der vorliegende Fall keine Anhaltspunkte bieten; denn, vom chemischen Standpunkt betrachtet, haben wir vor uns nicht eine äußerst verdünnte Lösung eines Radioelementes, sondern eine Lösung eines Elementes in wägbaren Quantitäten, von dessen Atomen ein kleiner Bruchteil sich durch eine für das chemische Reagens nicht bemerkbare Eigenschaft — die der Radioaktivität — von den übrigen unterscheidet. Von diesem Standpunkte betrachtet, ist die Untrennbarkeit bei Fraktionierungsversuchen ohne weiteres verständlich. Um ein Bild zu benützen, liegen hier die Verhältnisse so, als wenn ein Blinder von einer großen Menge sonst identischer Kugeln, von denen ein kleiner Bruchteil gefärbt ist, eine Anzahl herausgreifen soll. Die Wahrscheinlichkeit, daß eine farbige oder nicht-farbige Kugel herausgegriffen wird, hängt nur von ihren Mengen ab, deren Verhältnis kann somit durch den Blinden nicht geändert werden.

3. Verhalten eines Radio-elementes in Abwesenheit des Haupt-elementes seiner Plejade.

Ganz anders ist der Stand der Dinge, wenn das Radioelement ohne das Hauptelement seiner Plejade zugegen ist. Es fehlen theoretische Anhaltspunkte, die erlauben würden, mit einiger Sicherheit vorauszusehen, wie sich in diesem Falle ein gegebenes Radioelement bei einer Fällung eines gewöhnlichen Elementes verhalten wird. Auch in der Frage, inwieweit man in diesem Falle aus dem Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen auf ihren chemischen Charakter schließen darf, gehen die Meinungen weit aus einander. D. Strömholm und The Svedberg¹⁾ haben zwar auf Grund der Tatsache, daß Thorium X und Aktinium X mit allen Bariumniederschlägen ausgefällt werden, richtig geschlossen, daß sie Erdalkalimetalle

¹⁾ Z. a. Ch. 61, 338; 63, 197 [1909].

vorstellen; die meisten Autoren¹⁾ bestreiten indessen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Fällbarkeit mit irgend einem Element und chemischer Analogie, denn es sind viele Fälle bekannt, wo ein bestimmtes Radioelement mit Niederschlägen der Metalle der verschiedensten Gruppen gefällt wird. Wegen der außerordentlich starken Verdünnungen, mit welchen man es hier zu tun hat, erscheint die Befürchtung berechtigt, daß hier abnorme Adsorptionerscheinungen die Verhältnisse stark beeinflussen²⁾).

Um diese Fragen klarzulegen, haben wir das Verhalten mehrerer Radioelemente, deren chemische Natur mit Sicherheit bekannt ist, bei Fällungsreaktionen verschiedener Metalle untersucht. Besonders eingehend befaßten wir uns mit dem Radium E, das in die Wismut-Plejade gehört. Die Konzentration der Lösungen war in Bezug auf das Radium E ca. 10^{-12} Mol/Liter. Es zeigte sich nun³⁾, daß das Radium E nicht nur mit Wismut und seinem nächsten chemischen Analogon Antimon ausgefällt wird, sondern auch mit verschiedenen andren Metallen, die vom Standpunkte des periodischen Systems keine Analogie mit Wismut aufweisen, aber nur dann, wenn diese unter Bedingungen gefällt werden, bei welchen Wismut, wenn in wägbaren Quantitäten vorhanden, ausfallen würde. So wurde das Radium E mit folgenden Niederschlägen beinahe quantitativ aus der Lösung gefällt: Bariumcarbonat, Bleisulfid, Kupfersulfid, Cerhydroxyd, Bariumsulfat in sehr schwach saurer Lösung, durch Zinnchlorür gefälltes metallisches Tellur in schwach saurer Lösung. Dagegen wird Radium E nicht gefällt, wenn in stark saurer Lösung Bariumsulfat, Bleisulfat oder metallisches Arsen (durch Zinnchlorür) gefällt werden. Das ist in der Tat ein Verhalten, welches Wismut zeigen würde, wenn es in wägbaren Quantitäten in Lösung zugegen wäre, denn unter den Bedingungen, unter welchen Radium E ausgefallen ist, würde es ja als Carbonat, Sulfid, Hydroxyd, basisches Sulfat, metallisches Wismut ausfallen. In stark saurer Lösung ist indessen das Wismut weder als Sulfat noch mit Zinnchlorür als Metall fällbar.

Diese einfache Regel scheint auf den ersten Blick selbstverständlich zu sein, und wir möchten es nicht unerwähnt lassen, daß einige Äußerungen von A. Fleck⁴⁾ die Vermutung veranlassen, daß er diese

¹⁾ Vergl. Szilard, *Le Radium* **7**, 366 [1910]; H. Freundlich und H. Schlucht, *Ph. Ch.* **80**, 571 [1912]; G. v. Hevesy, *Z. El. Ch.* **19**, 293 [1913].

²⁾ Vergl. auch W. Metzener, l. c.

³⁾ Alle experimentellen Details der in dieser Arbeit angeführten Versuche werden in der Dissertation von P. Beer, Karlsruhe 1914, näher beschrieben.

⁴⁾ l. c.

Regel stillschweigend manchen seiner Folgerungen zugrunde legte. Wie wir gleich sehen werden, ist sie aber nicht nur nicht selbstverständlich, sondern ihre Deutung bereitet sogar manche Schwierigkeiten. Es war deshalb wichtig für deren Verallgemeinerung, eine größere Zahl von Elementen nach dieser Richtung zu untersuchen. Auf Grund eigener Versuche und des großen, schon vorliegenden älteren Beobachtungsmaterials können wir als eine, mit äußerst wenigen Ausnahmen geltende Regel folgenden Satz formulieren: ein Radioelement fällt mit den verschiedensten Niederschlägen aus, wenn sie unter Bedingungen gefällt werden, unter welchen das Hauptelement seiner Plejade (bei größeren Konzentrationen) fällbar ist.

Auf Grund dieser Regel läßt sich z. B. erklären, weshalb bei der klassischen Trennung des Thoriums X vom Thorium durch Ammoniak-Fällung der aktive Niederschlag mit dem Thorium ausfällt: die in Betracht kommenden Elemente Thorium B und Thorium C₁ gehören der Blei- bzw. Wismut-Plejade an; letztere Elemente werden aber durch Ammoniak gefällt. Fällt man indessen das Thorium statt mit Ammoniak mit Pyridin, so bleibt nach R. Schlundt und H. Moore¹⁾ Thorium B mit dem Thorium X in Lösung, während Thorium C₁ mit Thorium ausfällt. Ein Versuch zeigte, daß, wie nach unserer Regel zu erwarten war, das Blei durch Pyridin nicht gefällt wird, während das Wismut einen Niederschlag gibt. In der gleichen Weise läßt sich, wie schon Fleck gezeigt hat²⁾, das Verhalten des Thoriums B und Thoriums C gegenüber *m*-Nitro-benzoesäure erklären. Wir könnten leicht noch sehr viele Beispiele anführen, es soll aber nur auf die Arbeit von Mc Coy und C. Viol³⁾ hingewiesen werden, die das Verhalten sämtlicher Produkte der Thorium-Reihe bei einer sehr großen Zahl von Fällungsreaktionen beschreiben, ohne eine einzige sichere Ausnahme von der erwähnten Regel aufzuweisen.

In einigen Fällen, wo ein Widerspruch gegen die Regel zu bestehen schien, hat er sich bei näherer Untersuchung als scheinbar herausgestellt. So beschreibt z. B. Metzener⁴⁾ als eine abnorme Fällungsreaktion des der Wismut-Plejade gehörenden Thoriums C₁ die sehr weitgehende Mitfällung mit durch Salzsäure gefällttem Silber. Ist unsere Regel richtig, so darf man das nur in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung erwarten, da unter diesen Umständen das Wismut als Oxychlorid fällbar ist, nicht aber in stark saurer Lösung. Entsprechende Versuche zeigten, daß dies in der Tat der Fall ist:

¹⁾ Journ. Ph. Ch. 9, 682 [1905]. ²⁾ l. c. ³⁾ Phil. Mag. 25, 333 [1913].

⁴⁾ l. c.

denn während bei der Fällung des Silbers durch Natriumchlorid aus einer fast neutralen Lösung des aktiven Niederschlages des Thoriums das Thorium C_1 quantitativ mit dem Silberchlorid ausfiel, enthielt der Niederschlag kein Thorium C_1 , wenn Silber aus einer stark sauren Lösung durch Salzsäure gefällt wurde. Das Verhalten des Gliedes der Bleiplejade des Thoriums B bei diesen Fällungen bietet ein gewisses Interesse, denn das Bleichlorid steht auf der Grenze der schwer- und leichtlöslichen Salze. Es zeigte sich, daß die Ausfällung des Thoriums B mit Silberchlorid sowohl in neutraler wie in saurer Lösung stattfand, aber sehr unvollständig. So erklärt es sich, daß in neutraler Lösung die α -Aktivität des Silberchlorids zuerst mit der Periode des Thoriums C_1 abfiel, während in saurer Lösung ein anfänglicher Anstieg der Aktivität zu beobachten war.

Aus der fast ausnahmslosen Gültigkeit der besprochenen Regel müssen wir schließen, daß ein ausgesprochener Zusammenhang besteht zwischen der chemischen Natur eines Elementes, die es in wägbaren Quantitäten zeigt, und seinem Verhalten bei Fällungsreaktionen aus äußerst verdünnten Lösungen, woraus sich ergibt, daß die Untersuchung dieses Verhaltens einen geeigneten Weg zur Ermittlung der chemischen Natur eines Radioelementes bildet. Man wird dabei natürlich vorsichtig vorgehen müssen, denn eine gewisse Rolle kommt abnormen Adsorptionerscheinungen unstreitig bei solchen Fällungsreaktionen zu. So wäre es falsch, wenn man aus der Tatsache, daß das Erdalkalimetall Thorium X mit Eisenhydroxyd partiell gefällt wird¹⁾, schließen würde, daß es ein unlösliches Hydroxyd bildet. Wäre dies der Fall, so müßte das Thorium X nach unserer Regel auch mit anderen Hydroxyden ausfallen; es wird indessen weder mit Aluminium- noch mit Thorium-, Zirkon-, Cer- oder Lanthanhydroxyd ausgefällt. Die verhältnismäßig sehr kleine Zahl von Ausnahmen von unserer Regel, die wir angeben können, zeigt indessen, daß solche abnorme Adsorptionerscheinungen viel weniger das Verhalten der Radioelemente trüben, als man es in Anbetracht der äußerst kleinen Konzentrationen, mit denen man hier zu tun hat, erwarten könnte. Ähnliches hat Soddy²⁾ in dem Satz ausgedrückt: »Oftmals ist das Verhalten bei winzigen Mengen über Erwarten bestimmt, und selten ergibt sich, daß Aufschlüsse über die chemische und physikalische Natur, die aus der

¹⁾ Vergl. H. McCoy und C. Viol, l. c.

²⁾ Die Chemie der Radioelemente, S. 54 [1912.]

Untersuchung dieser winzigen Mengen gewonnen worden sind, falsch sind, wenn man das Verhalten größerer Mengen des Materials einer Prüfung unterziehen kann*.

4. Die chemische Natur des Radiums A.

Besonders wertvoll kann sich unsere Regel erweisen zur genaueren Ermittlung der chemischen Eigenschaften derjenigen Radioelemente, denen Stellen im periodischen System zukommen, die von keinem in wägbaren Mengen zugänglichen Element besetzt sind. Dies gilt für die Glieder der Polonium-Plejade, Aktinium-Plejade und das Uran X₂ oder Brevium¹⁾ (Bv). Als Beispiel wollen wir hier das Verhalten des zur Poloniumplejade gehörenden Radium A anführen und bei dieser Gelegenheit zunächst unsere Versuche zur Ermittlung seiner Stellung im periodischen System etwas ausführlicher als bisher²⁾ beschreiben. Das chemische Verhalten dieser Elemente kann man ja nur in Gegenwart gewöhnlicher Elemente studieren, von welchen aber keines mit ihm chemisch identisch ist. So erklärt sich, daß es bis vor kurzem nicht möglich war, eindeutig zu entscheiden, ob Polonium dem Wismut oder dem Tellur näher steht. Auf Grund der neuesten Gesichtspunkte kann man indessen als sicher betrachten, daß, wie zuerst Marckwald ausgesprochen hat, dem Polonium die vor seiner Entdeckung freie Stelle in der sechsten Gruppe des periodischen Systems zukommt; daß also vom Standpunkte dieses Systems das Tellur das nächste chemische Analogon des Poloniums vorstellt. Es könnte ja nur dann mit Wismut die gleiche Stelle teilen, wenn es, wie z. B. Radium E, von Wismut chemisch untrennbar wäre. Dies ist indessen bekanntlich nicht der Fall.

Ebenso verhält sich nun auch das Radium A. Die Ermittlung seiner chemischen Natur war von großer Wichtigkeit, denn es handelte sich dabei um die Entscheidung zwischen zwei Theorien: nach A. Russell³⁾ und G. v. Hevesy⁴⁾ sollte die α -Strahlen-Umwandlung der Radiumemanation, die Radium A ergibt, mit einer Steigerung der

¹⁾ Die Veranlassung, dem kurzlebigen, von O. Göhring (Phys. Z. 14, 877 [1913]) und mir entdeckten Element einen besonderen Namen zu geben, liegt darin, daß dieses Element das einzige ist, dem die bis jetzt freie Stelle in der fünften Gruppe der letzten Horizontalreihe des periodischen Systems zukommt. Für seine radioaktive Charakterisierung wird die Bezeichnung UrX₂ vorzuziehen sein, weil sie sofort dessen genetische Beziehung klarlegt. Der Fall liegt ähnlich wie bei dem doppelten Namen des Poloniums, dessen genetische Bezeichnung Ra F ist. K. F.

²⁾ Naturwissenschaften 1, 338 [1913].

³⁾ l. c. ⁴⁾ Phys. Z. 14, 49 [1913].

Valenz um zwei Einheiten vor sich gehen, und zwar sollte das Radium A dem Quecksilber am nächsten stehen. Nach Fajans, dessen Ansicht sich Soddy angeschlossen hat, sollte indessen das Radium A in die sechste Gruppe des periodischen Systems gehören, also mit Polonium den Platz teilen. Die näheren Untersuchungen ergaben, daß Radium A mit Quecksilbersulfid, Quecksilberchromat, Wismutsulfid, Wismutphosphat, Tellursulfid und metallischem Tellur ausfällt. Das Ausfallen mit Tellur und Wismut erinnert vollkommen an das Verhalten des Poloniums. Die Ausfällung mit Quecksilbersalzen ist unseres Wissens bei Polonium nicht untersucht worden; der Verdacht aber, daß vielleicht entsprechend der Ansicht von Russell und Hevesy das Radium A dem Quecksilber gleicht, wurde dadurch behoben, daß aus einer Radium-A-Lösung, die einwertiges und zweiwertiges Quecksilber neben Wismut enthielt, letzteres in stark saurer Lösung als Phosphat gefällt wurde, wobei das Radium A quantitativ ausfiel. Da das Quecksilber unter diesen Umständen vollständig in Lösung blieb, wurde also auf diese Weise das Radium A vom Quecksilber getrennt, wodurch bewiesen ist, daß es nicht in die Quecksilber-Plejade gehört. Ebenso konnten wir uns überzeugen, daß es auch von Wismut trennbar ist und zwar auf dieselbe Weise wie Polonium: aus einer Lösung, die Radium A neben Wismut und Tellur enthielt, wurde letzteres durch Zinnchlorür als Metall ausgefällt, bei einem Säuregrad, bei welchem Wismut nicht reduziert wird; das Radium A fiel quantitativ mit dem Tellur aus. Man muß also in gleicher Weise wie bei Polonium schließen, daß das Radium A entsprechend der Theorie von Fajans dem Tellur am nächsten steht und mit Polonium chemisch identisch ist. Zu demselben Schluß gelangte A. Fleck¹⁾ durch die Feststellung der Unmöglichkeit der Trennung des Radiums A von Polonium mittels elektrochemischer Methoden.

Das Radium A unterscheidet sich jedoch vom Tellur ganz wesentlich und zwar in der Weise, wie man es auf Grund seines höheren Atomgewichtes zu erwarten hatte, es tritt nämlich die Metallnatur beim Radium A viel stärker hervor als beim Tellur. Das zeigt sich z. B., wenn man aus einer Radium-A-Lösung Kupfer- und Tellursulfid fällt und den Niederschlag mit Ammoniumsulfid behandelt: das Sulfid des Radiums A geht dabei nicht mit dem Tellursulfid in Lösung, sondern bleibt beim Kupfersulfid zurück. Dieser Unterschied des Radiums A vom Tellur entspricht vollkommen dem zwischen Wismut und Antimon. Weiterhin können wir auf Grund

¹⁾ Soc. 103, 1052 [1913].

unserer Regel und des oben erwähnten Verhaltens des Radiums A bei einigen Fällungsreaktionen schließen, daß das Radium A (also auch das mit ihm chemisch identische Polonium), wenn in wägbaren Quantitäten vorhanden, ein schwer lösliches Chromat und Phosphat geben würde, was beides für Tellur nicht gilt. Auf ähnliche Weise könnte man gestützt auf unsere Regel näher die chemischen Eigenschaften der Polonium-Plejade untersuchen, das ist aber eine Frage, der eine besondere Arbeit gewidmet werden muß. Es sei hier nur noch erwähnt, daß sich O. Göhring und der eine von uns bei der Untersuchung des Urans X, der diskutierten Regel, die uns schon seit längerer Zeit bekannt ist, mit Erfolg bedient haben.

5. Theoretisches.

Während man die empirische Seite der Frage des Verhaltens der Radioelemente bei Fällungsreaktionen durch die obigen Ausführungen als in großen Zügen aufgeklärt ansehen darf, stößt man bei dem Versuch ihrer theoretischen Deutung auf gewisse Schwierigkeiten. Wir können die oben diskutierte Regel über das Ausfallen von Radioelementen aus äußerst verdünnter Lösung auch so formulieren, daß sie durch solche Anionen gefällt werden, mit welchen sie, wenn in wägbaren Quantitäten zugegen, schwer lösliche Salze bilden würden. Auf Grund dieses Befundes ist man zunächst geneigt, sich folgende Vorstellung zu bilden: die schwer löslichen Salze könnten schon bei den äußerst geringen Konzentrationen des Kations ausfallen, wegen der Geringfügigkeit der Menge würde aber ein solcher Niederschlag in kolloidaler Lösung verbleiben und könnte vom gewöhnlichen Filter nicht zurückgehalten werden. Durch die Ausfällung eines andren Salzes aus dieser Lösung könnte aber der feine Niederschlag mitgerissen werden. Diese Auffassung scheint besonders durch die interessanten Versuche von F. Paneth¹⁾ gestützt zu werden. Er fand, daß, wenn eine salpetersaure Poloniumlösung mit Ammoniak alkalisch gemacht wird, das Polonium zwar durch ein gewöhnliches Filter durchgeht, aber die Fähigkeit verliert, durch Pergament zu diffundieren. Zur Erklärung wird angenommen, daß nach dem Zusatz von Ammoniak eine kolloidale Lösung von unlöslichem Poloniumhydroxyd vorliegt.

Indessen wird eine solche Erklärung für die Ausfällung der Radioelemente nur in den seltensten Fällen durchführbar sein; denn im allgemeinen ist bei den Konzentrationen, mit denen man es hier zu tun hat, das Löslichkeitsprodukt bei weitem nicht erreicht, so daß

¹⁾ Kolloidztzshr. 18, 1 [1913].

die Bedingung für die angenommene primäre Ausfällung fehlt. Ein Beispiel soll das näher erläutern.

Wir haben gefunden, daß aus einer sehr schwach sauren Lösung des aktiven Niederschlages der Radiumemanation Radium B ausfällt, wenn in der Lösung Silberjodid gefällt wird. Nach unserer Regel war das zu erwarten, weil ja das Blei, mit welchem Radium B chemisch identisch ist, durch Jodionen gefällt wird. Wir wollen nun zeigen, daß bei dieser Fällung das Löslichkeitsprodukt des Radium-B-Jodids nicht erreicht war. Dieses Löslichkeitsprodukt ist natürlich nicht direkt bestimmbar. Auf Grund der vielen ergebnislosen Trennungsversuche solcher Elemente wie Radium B und Blei, kann man es indessen für erwiesen halten, daß ihre entsprechenden Salze identische¹⁾ oder zu mindestens nahezu identische Löslichkeiten besitzen. Wir können deshalb mit einer für den vorliegenden Zweck sicher genügenden Genauigkeit annehmen, daß das Löslichkeitsprodukt des Radium-B-Jodids gleich dem des Bleijodids ist.

Nun beträgt die Löslichkeit des Bleijodids bei Zimmertemperatur 0.60 g pro Liter, also 0.0013 Mol./Liter. Unter der Annahme annähernd vollständiger Dissoziation berechnet sich also das Löslichkeitsprodukt $C_{Pb} \cdot (C_J)^2$ zu 10^{-8} (Mol./Liter)². Die Konzentration des Radium-B-Ions betrug, wie wir aus seiner Aktivität leicht berechnen konnten, 10^{-16} Mol./Liter, die des Jodions war 0.1 Mol./Liter, das Produkt $C_{RaB} \cdot (C_J)^2$ ergibt sich also zu 10^{-18} (Mol./Liter)³. Dieses Produkt ist also um zehn Zehnerpotenzen kleiner als das zur Ausfällung erforderliche. Trotzdem sind etwa $\frac{2}{3}$ des Radiums B mit Silberjodid ausgefallen, woraus ersichtlich ist, daß das Erreichen des Löslichkeitsproduktes keine notwendige Vorbedingung der Ausfällung eines radioaktiven Salzes mit einem Niederschlag bildet.

Eine andre Erklärungsmöglichkeit könnte man im Isomorphismus suchen. Man könnte die Ausfällung eines Radioelementes mit einem Niederschlag so zu deuten versuchen, daß das in ungesättigter Lösung befindliche radioaktive Salz sich bei der Bildung des festen

¹⁾ Für die aus theoretischen Gründen einfachste Auffassung, daß solche Elemente, denen eine gemeinsame Stelle im periodischen System zukommt, in chemischer Hinsicht nicht nur außerordentlich ähnlich, sondern vollkommen identisch sind, spricht besonders der Umstand, daß, wie es aus dem Verhalten von Ionium und Thorium hervorzugehen scheint, solche Elemente identische Spektra besitzen. Vergl. A. Russell und Rossi, Proc. Roy. Soc. London 87A, 478 [1912]. F. Exner und E. Haschek, Wien. B. 121, IIa, 1075 [1912].

Niederschlags nach dem Verteilungssatz zwischen der wäßrigen Lösung und dem festen Lösungsmittel verteilt. Wenn solche Erklärung für chemisch nahestehende Elemente wie Radium und Barium vielleicht durchführbar ist, weil in diesem Falle wegen der ausgeprägten Isomorphie der entsprechenden Salze eine große gegenseitige Löslichkeit im festen Zustande annehmbar ist, so ist doch in den meisten Fällen diese Auffassung nicht durchführbar. Denn man müßte annehmen, daß zwischen mehreren Salzen des Radiums E, d. h. Wismutsalzen einerseits und den entsprechenden Salzen so verschiedener Metalle wie Barium, Blei, Silber, Thorium ein sehr weitgehender Isomorphismus besteht, wenn sich bei der Verteilung des radioaktiven Salzes zwischen 10 ccm Wasser und ca. $\frac{1}{10}$ ccm Niederschlag dieses Salz praktisch quantitativ in der festen Lösung befindet. Das ist natürlich höchst unwahrscheinlich.

Das Versagen dieser Erklärungsmöglichkeiten scheint zu zeigen, daß man bei Deutung dieser Erscheinungen doch nicht ganz ohne Zuhilfenahme von Adsorptionseinflüssen auskommen kann. Andererseits ist der Parallelismus zwischen der chemischen Natur der Radioelemente und ihrem Verhalten bei Fällungsreaktionen so unverkennbar, daß man sich zunächst nicht entschließen kann, die Adsorptionserscheinungen als maßgebende Ursache jenes Verhaltens anzusehen. Es scheint aber, worauf uns Hr. F. Haber freundlichst aufmerksam gemacht hat, möglich zu sein, die Annahme von Adsorptionserscheinungen mit unserer Fällungsregel zu vereinigen. Letztere würde dann bedeuten, daß bei annähernd gleichen Konzentrationen diejenigen Salze leichter adsorbiert werden, die näher dem Sättigungszustande sich befinden. Ob diese Auffassung durchführbar ist, können wir auf Grund des bisher vorliegenden qualitativen Materials nicht entscheiden. Wir haben meistens bis jetzt mit Fällen zu tun gehabt, wo eine praktisch quantitative oder keine Ausfällung erfolgte. Es muß jetzt näher quantitativ untersucht werden, in welcher Weise diese Erscheinungen von den Löslichkeitsverhältnissen der entsprechenden Salze und der Beschaffenheit der Niederschläge abhängen. Versuche nach dieser Richtung sind im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen worden.

Zusammenfassung.

Auf Grund eigener Versuche und des vorliegenden älteren Beobachtungsmaterials konnte als eine mit sehr wenigen Ausnahmen geltende Regel folgender Satz aufgestellt werden: Ein Radioelement fällt aus einer äußerst verdünnten Lösung mit einem Niederschlag eines gewöhnlichen Elementes dann aus, wenn dieses unter Bedingungen

gefällt wird, unter welchen das betreffende Radioelement ausfallen würde, wenn es in wägbaren Quantitäten zugegen wäre.

Mit Hilfe dieser Regel kann man durch das Studium der Fällungsreaktionen die chemische Natur auch solcher Radioelemente ermitteln, die mit keinem der gewöhnlichen Elemente chemisch identisch sind.

Die sehr weitgehende Gültigkeit dieser Regel zeigt, daß das Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen viel weniger durch abnorme Adsorptionerscheinungen getrübt wird, als man es bis jetzt wegen der äußersten Verdünnungen angenommen hat.

Karlsruhe i. B., Physikalisch-chem. Institut d. Techn. Hochschule.

446. Alfred Stock und Erich Stamm: Zur Kenntnis der Phosphor-Modifikationen.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1913.)

Kürzlich¹⁾ berichteten wir über die — schon vor 50 Jahren von Hittorf beobachtete, dann aber in Vergessenheit geratene — Tatsache, daß überhitzter Phosphordampf sich bei schnellem Abkühlen zum Teil als roter Phosphor niederschlägt. Und zwar entsteht um so mehr roter Phosphor, je höher der Dampf vorher erwärmt wurde. Wir bezeichneten es als wahrscheinlich, daß sich die gewöhnlichen Phosphormoleküle P_4 in der Hitze in kleinere Moleküle spalten und daß sich diese unter einander oder mit P_4 -Molekülen zu Molekülen des roten Phosphors vereinigen.

Die inzwischen²⁾ ausgeführte Bestimmung der Dichte des Phosphordampfes bei Temperaturen von 500° bis 1200° und Drucken von etwa 150—1000 mm ergab, daß die Dissoziation des Phosphordampfes in dem geprüften Druck- und Temperaturgebiet nachweisbar nur nach der Gleichung $P_4 \rightleftharpoons 2P_2$ erfolgt. Es lag nahe, quantitative Beziehungen zwischen dem Dissoziationsgrad des überhitzten Phosphordampfes und der Menge des aus letzterem beim Abschrecken zu erhaltenden roten Phosphors zu suchen und daraus womöglich die Molekulargröße des entstehenden roten Phosphors abzuleiten.

Unsere mit diesem Ziele unternommenen Versuche hatten, wie gleich bemerkt sei, bisher nur einen teilweisen Erfolg. Wir veröffentlichen ihre Ergebnisse und verschiedene andere, die Phosphor-

¹⁾ Stock, Schrader und Stamm, B. 45, 1520 ff. [1912].

²⁾ Stock, Gibson und Stamm, B. 45, 3527 [1912].