

schwarzen und einen roten Ring, getrennt durch einen durchsichtigen Streifen, als auch drei aneinander anschließende Ringe, einen schwarzen, roten und gelben. Die Identifizierung der Germanium-Spiegel kann — abgesehen davon, daß so starke Farben von keinem andern aus einem zersetzen gasförmigen Hydrid entstehenden Element gezeigt werden — in Zweifelsfällen dadurch erfolgen, daß sich das Metall beim Erhitzen im Sauerstoff-Strom in weißes GeO_2 verwandelt, welches sich durch nachfolgendes Erhitzen im Wasserstoff-Strom wieder zu kupferfarbenem Ge reduzieren läßt und dann in Natriumhypochlorit gelöst werden kann. Arsen, das noch größere Löslichkeit in Natriumhypochlorit zeigt, würde beim Erhitzen im Sauerstoff-Strom vollständig flüchtig sein.

Die Beständigkeit des Germaniumwasserstoffs ist außerordentlich groß. Da er sowohl durch 50-proz. Kalilauge, Phosphorperoxyd usw. nicht merklich zersetzt wird, als auch beträchtliche Temperaturen verträgt, ohne zu zerfallen — die Marshsche Röhre muß zur Sicherheit an mehr als einer Stelle erhitzt werden —, kann die Gewinnung von 100-proz. Germaniumwasserstoff nicht schwer fallen, wenn nur etwa 1 g Germanium zur Verfügung steht.

284. Fritz Paneth und Adolf Johannsen: Über Poloniumwasserstoff. II. Mitteilung¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 30. Juni 1922.)

1. Eignung von Poloniumwasserstoff zu quantitativen Untersuchungen.

Bekanntlich gehört das Polonium zu den wenigen radioaktiven Substanzen, die im chemischen Sinne ein neues Element repräsentieren; die Untersuchung seiner Eigenschaften als einfacher Stoff und in Verbindungen ist daher zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über das periodische System erwünscht. Da zu 1 g Radium nur $2 \cdot 10^{-4}$ g Polonium im Gleichgewicht sind, können wir kaum hoffen, es in Deutschland in wägbaren Mengen zu gewinnen²⁾; auch wäre ein Studium seiner chemischen Verbin-

¹⁾ Erste Mitteilung: B. 51, 1704, 1722 [1918].

²⁾ Aus einem Radiumsalz, in dem während 16 Jahren die Hauptmenge der Emanation zerfallen und kein chemischer Eingriff vorgenommen worden ist, ließe sich auf elektrochemischem Weg leicht ganz reines

dungen in solch hoher Konzentration nicht möglich, da infolge seiner intensiveren radioaktiven Strahlung in viel stärkerem Maße als beim Radium stets Selbstzersetzung eintreten würde.

Die chemischen Eigenschaften des Poloniums müssen daher an unsichtbaren Mengen unter Zuhilfenahme eines Elektroskops festgestellt werden. Durch Ausfällung mit anderen Niederschlägen konnte schon frühzeitig seine Stellung im periodischen System erkannt werden¹⁾, durch elektrochemische Versuche ließ sich sein Platz in der Spannungsreihe bestimmen²⁾, und durch Untersuchung der anodischen Abscheidung in Abhängigkeit vom Einzelpotential konnte auch die Existenz eines Poloniumsuperoxydes³⁾, durch Feststellung kolloider Eigenschaften seiner Lösungen eine Neigung seiner Salze zu hydrolytischer Spaltung sehr wahrscheinlich gemacht werden⁴⁾. Im allgemeinen ist aber das Studium chemischer Reaktionen auf elektroskopischem Wege dadurch sehr erschwert, daß die Aussendung der radioaktiven Strahlung durch das Eingehen einer Verbindung bekanntlich gar keine Beeinflussung erfährt und die Veränderung im physikalisch-chemischen Verhalten so geringer Substanzmengen meist nicht scharf genug ausgeprägt ist, um genaue Messungen zu ermöglichen⁵⁾.

Eine willkommene Ausnahme bilden jene Verbindungen, die das Element in gasförmigen Zustand überführen, da hierbei das physikalische Verhalten auch noch in den allergeringsten Konzentrationen ein ganz anderes wird, und wir dadurch die Möglichkeit gewinnen, Bildung und Zersetzung der Verbindung quantitativ zu verfolgen. Beim Polonium liegt nun eine solche gasförmige Verbindung im Poloniumwasserstoff vor, und da speziell die gasförmigen Hydride charakteristische Unterschiede zeigen,

Polonium in einer Ausbeute von fast der Hälfte der Gleichgewichtsmenge abscheiden; also ist seine Reindarstellung in Substanz bei dem großen Radiumbesitz mancher — namentlich amerikanischer — Laboratorien und Krankenhäuser zweifellos unschwer auszuführen.

¹⁾ s. M. Curie, Radioaktivität (Leipzig 1911), S. 173 ff.; W. Marckwald, B. 35, 2285, 4239 [1902]; 36, 2862 [1903]; 38, 591 [1905].

²⁾ W. Marckwald, l. c. 36, 2664; St. Meyer und E. v. Schweidler, Wien. Ber. 115, 697 [1906]; G. v. Hevesy und F. Paneth, M. 36, 45 [1915].

³⁾ Hevesy und Paneth, l. c.

⁴⁾ F. Paneth, Kolloid-Ztschr. 13, 1 und 297 [1913].

⁵⁾ So läßt sich z. B. aus der höheren Verflüchtigungstemperatur, die Radium A, B und C in Sauerstoff zeigen, qualitativ auf die Entstehung von Oxyden dieser drei Elemente schließen (A. S. Russell, Phil. Mag. 24, 134 [1912]), der Prozentsatz der in einem gewissen Zeitpunkt umgewandelten Menge läßt sich aber nicht feststellen.

kann man erwarten, durch Untersuchung dieser Verbindung Aufschluß über das Verhältnis des Poloniums zu seinen Nachbar-elementen zu bekommen. Dabei ist allerdings nicht zu überschauen, daß die Eigenschaften der anderen gasförmigen Hydride meist nur in Quantitäten einer viel höheren Größenordnung untersucht worden sind, und wir haben darum, um die Vergleiche sicherer zu machen, neben den Versuchen mit Poloniumwasserstoff immer Parallelversuche mit den auch nur in unwägbaren Quantitäten vorhandenen radioaktiven Vertretern des Wismut- und Bleiwasserstoffs ausgeführt.

2. Verschiedene Darstellungsverfahren für Poloniumwasserstoff.

Als Darstellungsverfahren für den Poloniumwasserstoff war bisher nur das elektrolytische Niederschlagen auf Magnesiumblechen und Zersetzen durch verd. Säuren bekannt¹⁾, da die Beobachtung von Lawson über seine spontane Bildung in Wasserstoffgas als Folge seiner radioaktiven Strahlung²⁾ wegen der Geringfügigkeit des Effektes präparativ nicht verwendet werden kann. Bei diesem Verfahren ist es aber ohne umständliche Kontrolle nicht möglich, in gleichmäßig guter Ausbeute stark aktive Magnesiumbleche zu erhalten, da die Polonium-Lösung während der Elektrolyse nicht nur beständig an Polonium verarmt, sondern auch gleichzeitig infolge Auflösung des Magnesiums ihre — wegen der Angreifbarkeit des Magnesiums stets sehr klein zu haltende — Säure-Konzentration leicht so sehr verringert, daß das Polonium zum Teil kolloid wird und sich der elektrolytischen Abscheidung entzieht³⁾. Wir arbeiteten daher eine Methode zum Bedecken von Magnesiumpulver mit Polonium durch Destillation aus; dieses Pulver kann dann nach gründlichem Durchmischen durch einfaches Abwägen in Präparate genau gleicher Stärke unterteilt werden⁴⁾. Als »Urlösung« stand uns eine Radium D-haltige Bleinitrat-Lösung zur Verfügung; aus dieser schlugen wir das Polonium zunächst elektrolytisch auf dem schmalen mittleren Teil eines dünnen Platinblechs nieder (Gesamtlänge des Blechs 6 cm, Breite an den beiden Enden 3.5 mm, an dem 2 cm

¹⁾ B. 51, 1723 [1918].

²⁾ R. W. Lawson, M. 36, 845 [1915].

³⁾ vergl. die Beobachtungen von G. v. Hevesy an Thorium B und Thorium C, Wien. Ber. 127, 1787 [1918]; ferner auch W. Marckwald, B. 36, 2662, 2663 [1903].

⁴⁾ vergl. B. 51, 1710 [1918].

langen mittleren Teil nur 1 mm). Dieses Blech wurde dann in ein Glasschälchen gehängt, auf dessen Boden und an dessen Wänden sich eine dünne Schicht von Magnesiumpulver befand, und Kontakte zur Stromzuführung an dem Blech befestigt. Hierauf wurden Schälchen und Blech in geeigneter Weise in einem Exsiccator untergebracht, mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert — um die Wärmeableitung zu verringern —, und durch Stromschluß das Platinblech an der schmalen mittleren Stelle während einiger Sekunden zu heller Gelbgelut erhitzt (Stromstärke 5—6 Amp.). Dadurch wurde das gesamte Polonium vom Platin wegdestilliert und größtenteils auf dem Magnesiumpulver niedergeschlagen, welches dann nach sorgfältigem Durchmischen ein gleichmäßig aktives Präparat darstellte.

Die Abscheidung des Poloniums aus der Urlösung auf dem Platinblech geschah nach den schon früher ermittelten geeigneten Strombedingungen¹⁾; bei einer Säure-Konzentration von etwa $1/10$ Normalität und einer Stromdichte von $1-2 \cdot 10^{-5}$ Ampere pro qcm bleibet das Blei, Radium D und Radium E in Lösung, und reines Polonium scheidet sich an der Platin-Kathode ab. Wegen der geringen uns zur Verfügung stehenden Mengen mußte selbstverständlich das Polonium nach jedem Versuch möglichst quantitativ wieder zurückgewonnen werden. Nun findet sich infolge der schlechten Ausbeute, in der sich Poloniumwasserstoff bildet, praktisch das ganze auf dem Magnesiumpulver niedergeschlagene Polonium nach der Zersetzung durch Säure in der Magnesiumlösung; hierzu wird noch das bei der Destillation nicht auf dem Magnesium, sondern auf den Glaswänden des Schälchens und seiner Deckplatte niedergeschlagene Polonium nach Lösen in verd. Salzsäure hinzufügt. Man könnte nun versuchen, das Polonium direkt aus diesen »Restlösungen« wiederum kathodisch abzuscheiden; da diese Restlösungen aber meist durch Spuren von Kieselsäure, Staub u. dergl. verunreinigt sind, wodurch Polonium in schwach sauren und neutralen Lösungen sehr stark adsorbiert wird²⁾, und eine stärkere Säure-Konzentration nicht zur Anwendung kommen kann, ohne die Ausbeute an kathodisch abgeschiedenem Polonium stark zu beeinträchtigen, erwies sich folgendes indirektes Verfahren als wesentlich sicherer zum Ziel führend:

Die Magnesiumchlorid enthaltenden Lösungen werden zur Vertreibung der Salzsäure mehrfach mit konz. Salpetersäure abgeraucht, der Rückstand mit wenig konz. Salpetersäure aufgenommen und mit der 8-fachen Menge Wasser verdünnt. Dann werden 10—20 mg Bleioxyd zugefügt und unter den Strombedingungen, die für die anodische Abscheidung von Bleisuperoxyd empfohlen werden, elektrolysiert (Klemmenspannung 2.5—3 Volt; glattes Platinblech als Kathode, mattiertes Platinblech als Anode). Gleichzeitig mit dem Bleisuperoxyd scheidet sich dann praktisch das ganze Polonium an der Anode ab, und beim Behandeln mit salpetriger Säure sind beide Stoffe sofort in Lösung zu bringen. Man dampft diese Lö-

¹⁾ G. v. Hevesy und F. Paneth, M. 34, 1605 [1913]; 36, 45 [1915].

²⁾ vergl. K. Horovitz und F. Paneth, Ph. Ch. 89, 513, 522 [1915].

sung bis zur beginnenden Krystallisation ein, verdünnt wieder mit Wasser und kann die nun vorliegende, ganz saubere Lösung leicht unter den oben bereits angegebenen Bedingungen elektrolysierten, welche eine quantitative Trennung des Poloniums vom Blei gewährleisten. Man erhält auf diesem nur scheinbar umständlicheren Wege das Polonium aus den Restlösungen gleich wieder in einer zur neuerlichen Destillation geeigneten Form auf dem Platinblech¹⁾. Meist zogen wir es übrigens vor, das Polonium nach dem angegebenen Verfahren zunächst frei von Blei und allen anderen Verunreinigungen auf einer größeren Platinkathode zu sammeln und es dann erst, nach Herunterlösen mittels verd. Salzsäure, Einengen und Aufnehmen mit Wasser, durch nochmaliges Elektrolysierten auf das zur Destillation bestimmte schmale Platinblech überzuführen.

Die Ausbeute an Poloniumwasserstoff betrug aus den nach dem alten Verfahren elektrolytisch mit Polonium bedeckten Magnesiumblechen stets nur einige Zehntel Promille²⁾; um feststellen zu können, wie groß sie aus dem durch Destillation auf dem Magnesium niedergeschlagenen Polonium sei, aktivierten wir mit Hilfe des oben beschriebenen Destillationsapparates auch einzelne Magnesiumbleche mit Polonium, da sich das Pulver nicht zur genauen Messung der erhaltenen Aktivität eignet. Wir fanden, daß das erzielte Resultat nicht merklich anders war, die Hydridmenge betrug in allen Fällen zwischen 2 und $5 \cdot 10^{-4}$ der Ausgangsaktivität³⁾. Zum Vergleich untersuchten wir auch die Ausbeuten an den Hydriden von Thorium B (Bleiart) und Thorium C (Wismutart), welche beiden Stoffe direkt aus Thorium-Emanation gesammelt worden waren, und fanden im Einklang mit früheren Messungen⁴⁾, daß sich der Bleiwasserstoff nur in Mengen von $2 \cdot 10^{-5}$, der Wismutwasserstoff dagegen in Mengen von $2 \cdot 10^{-3}$ der Ausgangsmenge bildet. Die Ausbeute an Poloniumwasserstoff steht also gerade zwischen diesen beiden Werten. Es sei erwähnt, daß die Poloniummengen, mit denen wir arbeiteten, von der Größenordnung 10^{-9} g waren, während von Thorium B 10^{-12} g, von Thorium C 10^{-13} g bei jedem Versuch zur Verwendung kamen⁵⁾.

¹⁾ Die anodische Abscheidung des Poloniums empfiehlt sich besonders dann als Zwischenstufe, wenn Gold — das als Elektrodenmaterial bei Polonium Vorzüge bietet (M. 36, 45 [1915]) — spurenweise in Lösung gegangen ist, da das Polonium wegen seines edlen Potentials kathodisch nicht von Gold getrennt werden kann.

²⁾ B. 51, 1724 [1918].

³⁾ Zur Bestimmung der stark aktiven Ausgangspräparate standen uns die Meßanordnungen des Physikalischen Staatslaboratoriums zur Verfügung, wofür wir dem Direktor, Prof. P. P. Koch, unsern herzlichen Dank aussprechen möchten.

⁴⁾ vergl. B. 53, 1696 [1920].

⁵⁾ Eine elektrostatische Einheit, einseitig gemessen, entspricht $1.62 \cdot 10^{-10}$ g Polonium, $3.1 \cdot 10^{-13}$ g Thorium B und $3.3 \cdot 10^{-14}$ g Thorium C.

Die Messung der gebildeten Hydridmengen erfolgte durch Zersetzung in der Marshschen Röhre und elektroskopische Untersuchung der einzelnen Glassplitter in der früher beschriebenen Weise¹⁾. Um sicher zu sein, daß nur gasförmiges Hydrid zur Abscheidung kam, war immer ein Wattefilter zwischenge schaltet. Die vollständige Zersetzung wurde dadurch gewährleistet, daß die Marshsche Röhre immer an zwei Stellen zu starkem Glühen erhitzt wurde; wir konnten feststellen, daß sich auch bei langsamem Gasstrom sowohl vom Polonium wie vom Thorium C immer noch eine merkliche Menge, bei schnellem Gasstrom bis zu 10%, erst vor und hinter der zweiten Erhitzungsstelle niederschlug. Ein Unterschied zwischen Polonium und Thorium C besteht aber insofern, als beim Thorium C meist der vor der Flamme sich abscheidende Beschlag der stärkere ist, während beim Polonium stets der rückwärtige »Spiegel« die Hauptmenge enthält; da wir außerdem beobachten konnten, daß beim Polonium sich häufig zwischen den beiden Flammen gar nichts abschied, wenn das Glasrohr dazwischen nicht durch Wasser gekühlt wurde, kann man aus diesen beiden Erscheinungen auf eine höhere Flüchtigkeit des Poloniums, verglichen mit der des Wismuts schließen. Auch von Arsen erhält man bekanntlich keinen vorderen Ring, während Antimon ihn bereits gibt.

Wie schon an anderer Stelle betont, können wir die Entstehung des Poloniumwasserstoffs nicht als an die Zersetzung einer Polonium-Magnesium-Verbindung gebunden betrachten, da sich auch beim Eintragen von Magnesiumpulver in eine Lösung von Polonium das Hydrid bildet²⁾. Ja wir erhielten auf diesem Wege sogar durchwegs bessere Ausbeuten, die sowohl bei Polonium wie bei Thorium B und Thorium C in der Größenordnung 10⁻³ lagen, wie aus folgender Tabelle 1 hervorgeht, die auch den zersetzenden Einfluß eines dichten Wattefilters, namentlich auf den Bleiwasserstoff³⁾, zeigt.

¹⁾ B. 53, 1694 [1920]. — Für genaue Vergleichsmessungen ist es wichtig, die Marshsche Röhre nicht nur stets von derselben lichten Weite, sondern auch aus derselben Glasart zu wählen, da die verschiedenen Glassorten bekanntlich in wechselndem Maße hygroskopisch sind und verschieden dicke Wasserhäute auf die α-Strahlen eine verschieden stark absorbierende Wirkung ausüben.

²⁾ vergl. B. 55, 771 [1922].

³⁾ vergl. B. 53, 1696 [1920].

Tabelle 1.

0.12 g Magnesiumpulver, eingetragen in 7 ccm verd.
Salzsäure.

Versuch Nr.	Menge der gelösten aktiven Substanzing	Menge des gebildeten Hydrids in g	Ausbeute	Wattefilter
1.	Polonium $2.3 \cdot 10^{-10}$	$5.3 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-3}$	leicht
2.	Polonium $5.7 \cdot 10^{-9}$	$6.2 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-3}$	sehr dicht
3.	Thorium C $8.6 \cdot 10^{-14}$	$5.1 \cdot 10^{-16}$	$6 \cdot 10^{-3}$	leicht
4.	Thorium B $8.1 \cdot 10^{-13}$	$1.5 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-3}$	dicht
	Thorium C $3.3 \cdot 10^{-14}$	$1.1 \cdot 10^{-16}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$	
	Thorium B $3.1 \cdot 10^{-13}$	$2.5 \cdot 10^{-16}$	$0.8 \cdot 10^{-3}$	

Man erkennt, daß sich beim vierten Versuch von der zum Thorium-C-Wasserstoff gehörenden Gleichgewichtsmenge Thorium-B-Wasserstoff 23%, beim dritten Versuch sogar 33% gebildet haben, während die Verfahren mit aktivierten Magnesiumblechen nur 1% der Gleichgewichtsmenge B ergeben hatten.

Versuche, an Stelle von Magnesium Zink zu verwenden, bewährten sich für die Gewinnung von Poloniumwasserstoff nicht; die Ausbeuten betrugen nur rund $4 \cdot 10^{-5}$, wenn ein Zinkblech elektrolytisch mit Polonium bedeckt worden war. Zum Vergleich aktivierte wir auch Zinkgranula in Thorium-Emanation und stellten fest, daß auch die Ausbeute an Wismutwasserstoff wesentlich (etwa 40-mal) schlechter war als bei Verwendung von Magnesium, daß aber Bleiwasserstoff in unveränderter Ausbeute gebildet wurde. Auch hier zeigte sich demnach, daß die relativen Ausbeuten mit der Methode wechseln, hierin also individuelle Eigentümlichkeiten der drei Elemente Polonium, Wismut und Blei zur Geltung kommen.

Schließlich sollte noch das Verfahren der »Funkens-Elektrolyse«, das bei Blei sich besonders bewährt hat¹⁾, auch bei Polonium geprüft werden. Der verwendete Apparat war im Prinzip den zur Synthese des Bleiwasserstoffs verwendeten sehr ähnlich, nur in kleineren Dimensionen ausgeführt und trug als von unten eingeführte Kathode einen in Glas eingeschmolzenen, dicken Platinendraht, von dem nur die Spitze von 5 mm Länge herausragte²⁾; diese Spitze wurde vor dem Versuch elektrolytisch mit Polonium bedeckt. Die zur Füllung des Apparates dienende Schwefelsäure wurde, um ein verfrühtes Ablösen des Poloniums durch die Säure zu vermeiden, so einfließen gelassen, daß die aktivierte Platin spitze noch gerade über das Flüssigkeitsniveau hinausragte; dann

¹⁾ B. 53, 1699 [1920]; Z. El. Ch. 26, 453 [1920].

²⁾ Eine Zeichnung der Apparatur s. in der Dissertation von A. Johannsen (Hamburg 1922).

wurde eine Spannung von 220 Volt an die Elektroden angelegt und erst jetzt durch Steigenlassen der Schwefelsäure Stromschluß bewirkt. Es trat sofort ein lebhaftes Funken an der Kathodenspitze ein; um ein Abschmelzen des Drahtes zu verhüten, mußte stets nach wenigen Sekunden unterbrochen werden. Es ließ sich feststellen, daß auch bei Verwendung dichtester Wattefilter im Marshschen Rohr sich ein Polonium-Spiegel absetzte, womit die Darstellbarkeit des Poloniumwasserstoffs durch Funken-Elektrolyse erwiesen ist, während er sich, wie andere Versuche ergaben, bei der gewöhnlichen ruhigen Elektrolyse unter Anwendung von Polonium-bedeckten Kathoden nicht bildet.

Die Ausbeuten waren gute — eine genaue Messung der Ausgangsaktivität konnte an dem Kathodendraht allerdings nicht vorgenommen worden —, doch geht die Entwicklung des Hydrides nach diesem Verfahren zu stoßweise vor sich, als daß es bei den später zu beschreibenden Beständigkeitsversuchen hätte Verwendung finden können. Die Vergleichsversuche einer Funken-Elektrolyse mit Thorium B und Thorium C gaben ebenfalls gute Ausbeuten, wobei besonders bemerkenswert war, daß sich Thorium-B-Wasserstoff sogar im Überschuß zur Gleichgewichtsmenge Thorium-C-Wasserstoff bildete; wir fanden in einem Versuch 110%, im zweiten sogar 117%. Es sei daran erinnert, daß auch mit gewöhnlichem Blei die Ausbeuten bei der Funken-Elektrolyse schätzungsweise nicht schlechter sind als mit Wismut, während aus Legierungen von gewöhnlichem Blei mit Magnesium es unmöglich ist, auch nur Spuren von Bleiwasserstoff zu erhalten. Man sieht, daß diese Eigentümlichkeit in der Bildung von Bleiwasserstoff in den radioaktiven Versuchen ihr entsprechendes Abbild findet (bei der Funken-Elektrolyse bis 117%, beim Einwerfen von Magnesiumpulver bis 33%, aus einer Magnesium-Legierung nicht über 1% der Gleichgewichtsmenge).

3. Kondensation und Wiederverflüchtigung des Poloniumwasserstoffs.

Bei den ersten Versuchen mit Poloniumwasserstoff stand als Kühlmittel nur ein Kohlensäure-Aceton-Bad zur Verfügung, dessen Temperatur zur Kondensation der minimalen Mengen des Gases aus einem Wasserstoff-Strom heraus nicht tief genug war¹⁾. Wir wiederholten darum den Versuch unter Anwendung eines Bades von flüssiger Luft.

¹⁾ B. 51, 1724 [1918].

Um auch den sicher nur geringen Bruchteil, der nach Aufhebung der Kühlung wieder in den Gaszustand überführt werden kann, nachweisen zu können, mußten wir von einem relativ starken Polonium-Präparat ausgehen. Wir verwendeten ein Magnesiumblech, auf dem elektrolytisch $1.7 \cdot 10^{-8}$ g Polonium niedergeschlagen waren. Dieses Magnesiumblech wurde in dem schon früher erwähnten Zersetzungssapparat mit verd. Säure übergossen und der entwickelte Poloniumwasserstoff mittels eines mäßig schnellen Wasserstoff-Stromes durch ein leichtes Filter hindurch in ein U-Rohr geleitet, das mit flüssiger Luft gekühlt war. Hinter das U-Rohr war als Marsh'sche Röhre ein erhitztes Hartglasrohr geschaltet, um die Menge des unkondensiert bleibenden Hydrides zu bestimmen. Nachdem die Entwicklung 4 Min. vor sich gegangen war, wurde das Entwicklungsgefäß ausgeschaltet und auch das Hartglasrohr ausgewechselt. Dann ließen wir unter Fortdauer der Kühlung weitere 5 Min. einen langsamem Wasserstoff-Strom durch das U-Rohr fließen, um zu kontrollieren, ob nicht auch schon während der Kühlung Polonium vom Gasstrom mitgeführt wird. Endlich wurde dann nochmals ein neues Hartglasrohr eingesetzt und nach Entfernung des Kühlades wiederum 5 Min. hindurch Wasserstoff in derselben Geschwindigkeit durch die Apparatur hindurch geleitet. Bei den Messungen wurden nicht nur die drei Marsh'schen Röhren berücksichtigt, sondern auch das U-Rohr in derselben Weise zerschlagen und seine Splitter auf Aktivität untersucht, um die Menge des während der Kondensation oder während des Wiederaufbaus zersetzen Hydrides kennen zu lernen.

Wir fanden folgendes Ergebnis: Von der Ausgangsmenge von $1.7 \cdot 10^{-8}$ g Polonium waren $6 \cdot 10^{-12}$ g (also 0.35 Promille) in das Hydrid überführt worden; davon hatten sich 81% in dem Bad von flüssiger Luft kondensiert, während 19% im Wasserstoff-Strom weitergeführt waren. Von dem kondensierten Anteil ($4.8 \cdot 10^{-12}$ g) hatten sich $2.8 \cdot 10^{-14}$ g (also 6 Promille) nach Aufheben der Kühlung wieder verflüchtigt, während das meiste in der U-Röhre sich zersetzt hatte. Während der Kühlung hatte sich trotz des Durchleitens eines Wasserstoff-Stromes nichts von dem kondensierten Polonium verflüchtigt.

Um Vergleichsversuche mit Thorium B und Thorium C auszuführen, stand uns nicht genügend aktives Material zur Verfügung; es sei darum hier auf die seinerzeit mit Radium C-Wasserstoff erhaltenen Ergebnisse verwiesen¹⁾. Von dieser Art des Wismut-

¹⁾ B. 51, 1721 f. [1918].

wasserstoffes waren über 99% im gekühlten U-Rohr kondensiert, aber nur weniger als 1 Promille dieses Anteils wieder im Gaszustand erhalten worden. Diese besonders starke Zersetzung ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß beim Radium C die absoluten Mengen des Kondensates nur in der Größenordnung von 10^{-13} g, beim Polonium immerhin in der Größenordnung 10^{-12} g lagen. Allerdings können auch Zufälligkeiten, namentlich die Menge der mitkondensierten Begleitgase, eine große Rolle spielen; so ist es uns z. B. überhaupt nicht gelungen, eine Wiederverflüchtigung nachzuweisen, wenn wir den Poloniumwasserstoff durch Funken-Elektrolyse herstellten und kondensierten, obwohl sich im U-Rohr nachträglich eine 8-fach so große zersetzte Menge als bei den obigen Versuchen feststellen ließ. Der Grund ist wahrscheinlich darin zu sehen, daß sich bei der Funken-Elektrolyse zuviel Schwefeldioxyd zusammen mit dem Poloniumwasserstoff im U-Rohr niederschlägt und dann wieder aufstauend das Hydrid zersetzt¹⁾.

Durch die Feststellung der Kondensation und Wiederverflüchtigung ist der noch fehlende anschaulichste Beweis für die Gasnatur des Poloniumwasserstoffs erbracht.

4. Verhalten des Poloniumwasserstoffs gegen Trockenmittel und Absorptionsmittel.

Vor Anstellung der im Folgenden beschriebenen Versuche überzeugten wir uns, daß gleiche Gewichtsmengen unseres mit Polonium aktivierten Magnesiumpulvers bei der Zersetzung unter genau konstant gehaltenen Bedingungen (Säure-Konzentration, Geschwindigkeit des Gasstromes, Dichte des Filters usw.) bis auf wenige Prozent übereinstimmende Ausbeuten an Poloniumwasserstoff ergaben; die Einwirkung des zu prüfenden Stoffes auf Poloniumwasserstoff konnte daher so festgestellt werden, daß einmal der Versuch ohne Einschaltung eines Absorptionsmittels ausgeführt und die Ausbeute bestimmt wurde, und dann in einem zweiten Versuch das aus einer genau gleichen Menge Magnesiumpulver entwickelte Hydrid durch das Absorptionsmittel streichen gelassen und nachher gemessen wurde. Für die Vergleichsversuche mit Thorium-C-Wasserstoff diente Magnesiumpulver, das in Thor-Emanation aktiviert worden war; da hier die Ausbeuten an Thorium-B-Wasserstoff nur weniger als 1% der Gleichgewichtsmenge von Thorium-C-Wasserstoff betragen, wurde auf das Thorium B bei diesen Versuchen keine Rücksicht genommen.

¹⁾ vergl. B. 53, 1705 [1920].

Die folgende Tabelle 2 zeigt die zersetzen Wirkung von Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd; diese beiden Trockenmittel befanden sich in Glasröhren von 12 mm lichter Weite, in denen sie in rund 6 cm langer Schicht mittels Glaswollpropfen festgehalten waren. Das Chlorcalcium (granuliert) war vor der Verwendung einige Stunden mit Kohlendioxyd gesättigt, um den »basischen Kern«¹⁾ zu entfernen. Die Aktivitäten sind in willkürlichen Einheiten angegeben²⁾.

Tabelle 2.
Einwirkung von festen Trockenmitteln auf Polonium-
wasserstoff und Wismutwasserstoff.

	Ausbeute		Durch CaCl ₂ , zurückgehalten
	ohne CaCl ₂	mit CaCl ₂	
Poloniumwasserstoff . . .	277	67	76 %
Thorium-C-Wasserstoff . . .	81	75	7 >
	Ausbeute		Durch P ₂ O ₅ , zurückgehalten
	ohne P ₂ O ₅	mit P ₂ O ₅	
Poloniumwasserstoff . . .	291	1.2	über 99 %
Thorium-C-Wasserstoff . . .	466	11	98 >

Es zeigt sich, daß Phosphorpentoxyd auf beide Hydride eine sehr stark zersetzen Wirkung ausübt, während Chlorcalcium von deutlich geringerem Einfluß ist; allerdings erscheint auch dieses nur im Fall des Wismutwasserstoffs als Trockenmittel gut verwendbar, während der Verlust an Poloniumwasserstoff noch so beträchtlich ist, daß es nur bei sehr großer Ausgangsaktivität wird benutzt werden können.

Die Einwirkung von flüssigen Absorptionsmitteln wurde in kleinen Landsiedl-Apparaten³⁾, die mit je 10 ccm der verd. Lösung gefüllt waren, studiert⁴⁾. Um eine gute Absorptionswirkung zu ermöglichen, mußte der Wasserstoff-Strom sehr langsam durchstreichen und infolgedessen waren die Ausbeuten aus dem

¹⁾ vergl. G. Lockemann, Z. Ang. 18, 416, 425 [1905].

²⁾ Potentialabfall des Elektroskops in Millivolt pro Sekunde; zur Umrechnung in elektrostatische Einheiten sind die Werte mit dem Faktor $4.17 \cdot 10^{-5}$ zu multiplizieren.

³⁾ A. Landsiedl, Oesterr. Chem.-Ztg. 5, 30 [1902].

⁴⁾ Es kamen nur sehr verdünnte Lösungen zur Verwendung, um den Vergleich mit reinem Wasser nicht durch eine Änderung der Viskosität unsicher zu machen.

Magnesiumpulver trotz der Verwendung starker Ausgangspräparate nur schlecht; das Eintragen des Magnesiumpulvers (in jedem Fall 0.25 g) erfolgte im Verlauf von 15 Min., worauf noch 10 Min. lang die Apparatur mit Wasserstoff ausgespült wurde. Die chemische Wirkung der Lösung mußte hier mit der von reinem Wasser verglichen werden; da wir fanden, daß 10 ccm nicht ausgekochtes destilliertes Wasser bei der angegebenen Versuchsanordnung vom Poloniumwasserstoff nur 3%, entlüftetes destilliertes Wasser dagegen 50% hindurchließ, haben wir bei sämtlichen Versuchen mit Poloniumwasserstoff die Lösungen vor der Verwendung im Wasserstoff-Strom ausgekocht und in ihrer Wirkung auf ausgekochtes Wasser bezogen. Bei Thorium-C-Wasserstoff wurden auch von dem nicht luftfreien Wasser 47% durchgelassen, so daß wir hier bei Versuchs- und Vergleichslösungen auf das Auskochen verzichteten; es ist aber möglich, daß ausgekochtes Wasser auch beim Thorium-C-Wasserstoff noch etwas weniger zersetzend wirken würde, so daß die erhaltenen Werte (s. Tabelle 3) nur einen ungefähren Vergleich der beiden Hydride geben.

Tabelle 3.

Einwirkung von Absorptionsflüssigkeiten auf Poloniumwasserstoff und Wismutwasserstoff.

	Ausbeute bei Wasser	Ausbeute bei $\frac{1}{10}$ n.-NaOH	Durch NaOH zurückgehalten
Poloniumwasserstoff . . .	26	18	31 %
Thorium-C-Wasserstoff . . .	31	9	71 »
	Ausbeute bei Wasser	Ausbeute bei $\frac{1}{10}$ n.-AgNO ₃	Durch AgNO ₃ zurückgehalten
Poloniumwasserstoff. . . .	26	1	über 96 %
Thorium-C-Wasserstoff . . .	111	5	95 »

Wir konnten ferner feststellen, daß Thorium-C-Wasserstoff durch $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure nicht mehr angegriffen wird, als durch reines Wasser; dies, sowie die kräftige Wirkung von Natronlauge und besonders Silbernitrat steht im Einklang mit früheren Beobachtungen an inaktivem Wismutwasserstoff¹⁾; beim Poloniumwasserstoff ist, wie aus obiger Tabelle hervorgeht, ebenfalls Na-

¹⁾ B. 51, 1741 ff. [1918].

tronlauge und Silbernitrat und außerdem lufthaltiges Wasser ein starkes Zersetzungsmittel.

5. Beständigkeit des Poloniumwasserstoffs.

Eine genaue Untersuchung des Selbstzerfalls des Poloniumwasserstoffs wäre aus theoretischen Gründen sehr interessant, da er in extrem verdünntem Zustand vorliegt und ein katalytischer Einfluß von bereits abgeschiedenem metallischen Polonium nicht zur Wirkung kommen kann; es wäre also möglich, hier streng monomolekularen Zerfall zu finden¹⁾. Doch konnten wir bei den geringen uns zur Verfügung stehenden Mengen schon aus dem Grund keine hohe Genauigkeit erreichen, weil wir auf jede Trocknung des Gases verzichten mußten, um die Ausbeuten nicht zu sehr herabzudrücken. Es sollte darum zunächst einmal festgestellt werden, ob sich überhaupt Unterschiede gegenüber der Zerfallsgeschwindigkeit des ebenfalls in extremer Verdünnung und in feuchtem Zustand zur Untersuchung kommenden Wismutwasserstoffs beobachten ließen.

Die Apparatur bestand im wesentlichen aus einer Glaskugel von 10 cm Durchmesser mit Zu- und Ableitungsrohr, in der die Gase nach dem Schließen der an den Rohren befindlichen Hähne während verschiedener langer Zeiten der Selbstzersetzung überlassen wurden. Da die Hydride zu ihrer Entwicklung aus der Lösung eine gewisse Zeit brauchen und nur dann in guter Ausbeute entstehen, wenn sie sofort von einem ziemlich raschen Gasstrom aus der Lösung entfernt werden, war es nicht möglich, die gesamte, aus einer bestimmten Menge des aktivierten Magnesiums zu erhaltende Ausbeute in die Kugel zu transportieren, sondern wir konnten nur so vorgehen, daß wir jene Zeit und jene Geschwindigkeit des Wasserstoff-Stroms ausprobierten, bei der es gelang, die Hauptmenge zwischen den beiden Hähnen der Zersetzungskugel einzuschließen.

Wie groß diese Menge in jedem Fall war, bestimmten wir so, daß wir von der zu erwartenden Gesamtausbeute sowohl jenen Anteil abzogen, der schon während des Füllens des Gefäßes — für das sich 50 Sek. als zweckmäßige Dauer ergeben hatte — beim Ableitungsrohr entwich (»Vorlauf«), als auch den Rest, der erst nach dem Abschließen des Kugelgefäßes vom Wasserstoff-Strom aus der Lösung fortgeführt wurde (»Nachlauf«); die Bestimmung

¹⁾ vergl. die Diskussion über Wismutwasserstoff, Z. El. Ch. 24, 383 [1918].

dieser beiden Anteile geschah durch Zersetzung in Marsh'schen Röhren, von denen die erste hinter dem Zersetzungsgefäß, die zweite an einer Zweigleitung (Dreiweghahn) vor dem Gefäß angebracht war¹⁾; die Marsh'sche Röhre, die zur Messung des Vorlaufs diente, wurde vor dem Ausspülen des Zersetzungsgefäßes durch eine neue Marsh'sche Röhre ersetzt. Da Hahnfett stark zersetzend auf Poloniumwasserstoff wirkt, verwendeten wir sehr gut eingeschliffene, nur an den äußersten Rändern ganz schwach gefettete Hähne; wir überzeugten uns, daß es bei Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln gelang, die Versuchsbedingungen auch bei dieser etwas komplizierteren Apparatur so konstant zu halten, daß aus gleichen Mengen unseres Magnesiumpulvers stets dieselbe Gesamtausbeute Poloniumwasserstoff in den drei Marsh'schen Röhren gefunden wurde; bei zwei Versuchen, bei denen sofort nach dem Füllen das Kugelgefäß wieder mit Wasserstoff ausgespült wurde, also die »Zersetzungzeit« praktisch gleich 0 war, erhielten wir die gut übereinstimmenden Zahlen 289 und 286 relative Einheiten²⁾. Wir durften also damit rechnen, daß die nach einer bestimmten Zersetzungzeit gefundene Verringerung der Aktivität tatsächlich von einem Zerfall des Hydrids herrührte. Während des Versuches befand sich das Zersetzungsgefäß in einem Wasserbad von 16° und war dem vollen Tageslicht ausgesetzt; um zu verhindern, daß der zersetzte Teil des Hydrids, der eventuell noch in Form fein suspendierten Metalles im Gas schweben könnte, beim Ausspülen des Kugelgefäßes in die Marsh'sche Röhre gelange, war zwischen beiden ein dichtes Wattefilter eingeschaltet. Die gefundenen Werte zeigt nachfolgende Tabelle 4.

Tabelle 4.
Zerfall des Poloniumwasserstoffs.

Versuchs-Nr.	Menge des Poloniumwasserstoffs zur Zeit 0	nach 5 Min.: 85 = 42 % » 20 » : 20 = 9 » » 50 » : 10 = 6 »
1	201	nach 5 Min.: 85 = 42 %
2	221	» 20 » : 20 = 9 »
3	173	» 50 » : 10 = 6 »

In ganz entsprechender Weise wurden in derselben Apparatur Versuche über den Zerfall von Thorium-C-Wasserstoff

¹⁾ Eine Skizze des Apparats s. in der erwähnten Dissertation.

²⁾ Über die Umrechnung in elektrostatische Einheiten s. Anm. 2 S. 2632.

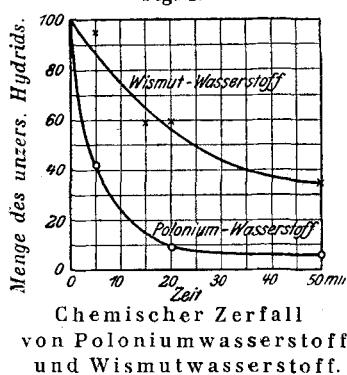
ausgeführt; hier mußte selbstverständlich berücksichtigt werden, daß neben dem chemischen Zerfall der Hydrid-Moleküle auch ein radioaktiver Zerfall der Thorium-C-Atome stattfindet, der sich rechnerisch leicht eliminieren läßt. Bei Thorium-C-Wasserstoff fanden wir die in Tabelle 5 wiedergegebenen Zahlen.

Tabelle 5.
Zerfall des Thorium-C-Wasserstoffs.

Versuchs-Nr.	Menge des Thorium-C-Wasserstoffs zur Zeit 0	noch unzersetzt
1	387	nach 5 Min.: 367 = 95 %
2	441	» 15 » : 262 = 59 »
3	788	» 20 » : 467 = 59 »
4	365	» 50 » : 125 = 35 »

Aus den beiden Tabellen und noch deutlicher aus dem Diagramm (Fig. 1) ist ersichtlich, daß der Zerfall der beiden Hydride mit sehr verschiedener Geschwindigkeit vor sich geht; unter den

Fig. 1.



hier vorliegenden Bedingungen ist die Hälfte des Poloniumwasserstoffs schon nach ungefähr 4 Min., des Thorium-C-Wasserstoffs erst nach ungefähr 25 Min. zerfallen. Eine genauere Berechnung des Zerfallvorgangs ist bei der geringen Exaktheit, die unsere Werte vorläufig beanspruchen können, und dem Umstand, daß auch eine aus den Kurven herausgelesene Konstante bei dem unbekannten Feuchtigkeitsgehalt des Gases keine absolute Bedeutung

hätte, nicht am Platze. Mit aller Bestimmtheit geht aber aus unseren Versuchen hervor, daß der Poloniumwasserstoff in feuchtem Zustand eine wesentlich größere Zersetzungsgeschwindigkeit hat als der Wismutwasserstoff.

Zusammenfassung.

Als Ergebnis der vorliegenden Untersuchung kann man zusammenfassen, daß Poloniumwasserstoff viel Ähnlichkeit mit dem Wismutwasserstoff besitzt, sowohl was die Größenordnung der Ausbeute bei allen Darstellungsmethoden, wie die starke Zersetzungskraft beim Konden-

sieren minimaler Mengen, oder beim Durchleiten durch alkalische Absorptionsmittel, Silbernitral-Lösung und Phosphorpentoxyd betrifft, daß er aber bei verschiedenen anderen Reaktionen eine noch wesentlich höhere Empfindlichkeit zeigt: Calciumchlorid ist bei Poloniumwasserstoff als Trockenmittel nicht mehr verwendbar, lufthaltiges Wasser zersetzt ihn bereits fast vollständig, und auch in feuchtem Wasserstoffgas zerfällt er mit viel größerer Geschwindigkeit als Wismutwasserstoff. Es ist sehr interessant, daß in diesen beiden letzten Reaktionen sich eine deutliche Analogie zum Tellurwasserstoff verrät¹⁾.

Die Zunahme der Beständigkeit beim Übergang von dem Hydrid der 6. Gruppe des periodischen Systems zum benachbarten Hydrid der 5. Gruppe findet ihre Fortsetzung in Beobachtungen, die wir über die noch höhere Beständigkeit der Hydride der 4. Gruppe (z. B. Zinnwasserstoff) machen konnten. Auf diese Gesetzmäßigkeit wollen wir erst bei Vorliegen eines größeren und exakteren Zahlenmaterials eingehen; hierbei werden auch die Erscheinungen im extrem verdünnten Gaszustand herangezogen werden können, da die vorliegende Untersuchung gezeigt hat, daß auch bei den unwägbaren Mengen des Poloniumwasserstoffs eine quantitative Verfolgung des Verlaufs chemischer Umsetzungen durchführbar ist.

285. R. Willstätter und L. Kalb: Über die Reduktion von Lignin und von Kohlehydraten mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 21. Juni 1922.)

Es gibt Lignin-Formeln von Cross und Bevan, neuerdings von Klason, die einen Zusammenhang mit aromatischen Substanzen annehmen. Sie entbehren ausreichender experimenteller Grundlagen; denn kein Abbau hat zu reichlichen Mengen von aromatischen Körpern geführt. Unsere Ansichten hierüber stimmen in wesentlichen Punkten mit den kürzlich von Fuchs²⁾ und von Jonas³⁾ geäußerten überein.

Auch wir sind mit vielen Mitteln an Lignin herangetreten und haben dabei zwar keine gut definierten Abbauprodukte erhalten, aber ein Ergebnis erzielt, das den Zusammenhang des Lignins mit den anderen Hauptprodukten der Phytosynthese erkennen läßt, nämlich durch Anwendung eines energischen Abbaumittels: Jodwasserstoff-

¹⁾ In Wasser gelöster Tellurwasserstoff zerfällt bei Luftpzutritt (E. Ernyei, Z. a. Ch. 25, 313, 316 [1900]) und ist auch als Gas nur in völlig trockenem Zustand beständig (L. Moser und K. Ertl, ebenda 118, 269, 282 [1921]); da aber eine Trocknung durch Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd bei ihm möglich ist (Moser und Ertl, i. c. S. 274), ist er immerhin noch merklich stabiler als der Poloniumwasserstoff.

²⁾ B. 54, 484 [1921]. ³⁾ Z. Ang. 34, 289, 373 [1921].