

597. F. Giesel: Ueber Radium und radioactive Stoffe.

(Eingegangen am 20. October 1902.)

Ich habe kürzlich in No. 24, III. Jahrgang, der Physikalischen Zeitschrift mitgetheilt, dass dem Radium eine charakteristische, rein carminrothe Flammenfärbung und ein glänzendes Flammenspectrum zukommen. Dasselbe ist von dem Funkenspectrum Demarçay's auffallend dadurch verschieden, dass im Orangeroth zwei breite, intensive Linien auftreten, während Letzteres in diesem Gebiete nur ganz schwache Linien aufweist, die nicht näher bestimmt worden sind. Hr. Professor Runge wird die Güte haben, das Flammenspectrum des Radiums zu bestimmen.

Ferner hatte ich meine frühere Beobachtung der constanten Bromabgabe¹⁾ (neben der Ozonisirung der Luft) des baryumbaltigen Salzes an dem reinen Radiumbromid ganz sicherstellen können. Ich habe jetzt auch den Effect dieser Bromabgabe, nämlich Bildung von Radiumhydroxyd (alkalische Reaction) und daraus entstehendes Radiumcarbonat (durch die Kohlensäure der Luft) nachgewiesen. Der Nachweis der eintretenden alkalischen Reaction von Radiumbromid wird dadurch erschwert, dass die Lösung in Folge Bildung von unterbromigsäurem Salze bleichend auf Lakmus wirkt. Mit dieser allmählichen Spaltung des Radiumbromids geht eine Gasentbindung einher. Die Krystalle enthalten einen Theil dieses Gases occludirt und geben ihn beim Lösen in Wasser unter Knistern ab. Daher werden dieselben beim Beginn des Lösens milchig. Genau dieselben Vorgänge spielen sich aber nicht nur an dem festen Salze, sondern auch in der Lösung ab. Dieselbe färbt sich durch freies Brom, welches gelöst bleibt, gelb, und es entbindet sich constant ein farbloses Gas. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, dieses Gas rein aufzufangen, indem man Pipetten mit der Radiumsalzlösung anfüllt und die Flüssigkeit durch das aufsteigende Gas verdrängen lässt. Dass dieses Gas äusserst activ ist, Phosphorescenz erregt und die Glaspipetten in kürzester Zeit färbt, darf nach den Curie'schen Untersuchungen der eingeführten Activität nicht wundern.

Es war am wahrscheinlichsten, dass das Gas Wasserstoff sei, indessen explodirte eine in einer Pipette vorgenommene Mischung mit $\frac{1}{3}$ Vol. Sauerstoff nicht an der Flamme. Sollte die Spectraluntersuchung des Gases, die ebenfalls im Gange ist, bestätigen, dass das Gas nicht von einer Wasserzersetzung herrührt, sondern ein neues Gas ist, so muss es vom Radium herkommen, und ist anzunehmen, dass es im ursächlichen Zusammenhang mit der Inductions-

¹⁾ F. Giesel, V. d. phys. Ges. II. Sitzung vom 5. Januar 1900.

wirkung des Radiums steht. Man würde dann einen Einblick in die inneren Vorgänge des Radiumatoms erhalten.

Die Reindarstellung des Radiums aus dem Rohmaterial vollzieht sich glatt nach meiner vor 3 Jahren benutzten Methode¹⁾. Das Rohmaterial besteht hauptsächlich aus Baryum, Strontium, eventuell Calcium, und enthält nur sehr geringe Mengen (im günstigsten Falle 0.3 pro Mille) Radium. Nach Ueberführung in die Bromide genügt eine Krystallisation, um Strontium und Calcium zu entfernen. Nach weiteren ca. 8 Krystallisationen des Gemisches von Baryum- und Radium-Bromid aus Wasser ist meistens die Abtrennung des leichter löslichen Baryumbromids vollendet. Als bequeme Controlle der fortschreitenden Reinigung benutzt man die Färbung der Bunsen-Flamme. Fractionirte Fällung durch Ammoniumcarbonat dürfte ebenfalls zum Ziele führen. Radiumcarbonat fällt zuletzt aus.

Von anderen Salzen des Radiums wurde bisher nur, ausser dem Sulfat, das Doppelcyanür des Platins als farbiges Salz und wegen seiner optischen Eigenschaften dargestellt. Es unterscheidet sich kaum von dem früher erhaltenen baryumhaltigen Salz²⁾, nimmt aber schon in der Lauge in wenigen Minuten den starken Dichroismus (braunroth bis schwarz bei gekreuzten Krystallen) an.

Das reine, entwässerte Radiumbromid phosphorescirt anfangs auf das Prächtigeste bläulich und liefert ein continuirliches Spectrum. Die Phosphorescenz lässt aber schon nach 1 Tage in Folge eintretender Färbung nach; sie lässt sich wohl vorübergehend (durch Erhitzen bewirktes Entfärben) wieder beleben, verschwindet aber später immer mehr. Zur Demonstration der starken Eigenphosphorescenz des Bromids wird man daher ein baryumhaltiges Präparat vorziehen. Die Becquerel-Strahlung der reinen Radiumsalze ist eine sehr beträchtliche, und es sei nur erwähnt, dass vorher geschmolzene Alkali-haloide in wenigen Minuten durch sie gefärbt werden.

In Anbetracht der Marckwald'schen Arbeit³⁾ über Polonium möchte ich darauf hingewiesen haben, dass Curie's von ihrem Polonium hervorheben, dass es hauptsächlich leicht absorbirbare Strahlen, welche theilweise schon durch die dünnste Aluminiumfolie aufgehalten werden, entsende. Marckwald hat nicht untersucht, ob diese von Curie's eingehend studirte Strahlung von derjenigen seines Präparates sich verschieden verhält. Das von mir dargestellte Polonium lässt anfangs — neben den ebenfalls vorhandenen, leicht absorbirbaren Strahlen⁴⁾ — auch so kräftig durchdringende entstehen, dass ich an

¹⁾ Wied. Ann. 69, 92 [1899]; vergl. auch Ahrens, Sammlung chem. und chem.-techn. Vortr. Bd. 7, S. 7 u. 8.

²⁾ Wied. Ann. 69, 69 [1899]. — Verh. d. d. phys. Ges. II, Sitzg. v. 5. Jan. 1900.

³⁾ Diese Berichte 35, 2285 [1902]. ⁴⁾ Wied. Ann. 69, 93 [1899].

ihm die magnetische Ablenkbarkeit der Becquerel-Strahlen¹⁾ entdecken konnte. Diese durch den gewöhnlichen Baryumplatincyranür-Schirm wahrnehmbare Strahlung verliert dasselbe, allmählich, aber es verbleibt ihm eine schon früher¹⁾ erwähnte Restwirkung. Mein Polonium hat also bezüglich seiner Anfangswirkung nichts mit dem Marckwald'schen Körper zu thun und kann dabei nicht in Betracht gezogen werden. Hiernach stehen Marckwald's Beobachtungen vor der Hand nicht im Widerspruch mit älteren diesbezüglichen Angaben. Auch scheint mir die Annahme, dass der Hauptbestandtheil meines Poloniums inducirt actives Wismuth sei, nicht entkräftet. Nach wie vor kann ich Polonium mit den genannten Eigenschaften auch aus lange gelagertem Material gewinnen und zwar vorzugsweise aus den activen Baryum- und Blei-Fällungen. Dem Wismuth, welches in actives Material eingebettet ist, wird die sich zerstreueude inducirte Activität durch die fortdauernde Induction wieder ersetzt.

Die erwähnte Restwirkung kann dem Marckwald'schen Körper entstammen. Jedenfalls lässt sich derselbe aus meinem Polonium, auch wenn es fast unwirksam geworden ist, abscheiden, ja sogar weit ergiebiger, als aus dem übrigen, oft massenhaften Wismuthgehalt der Uranerze. Für die Anfangsactivität (inducirte) meines Poloniums kann derselbe aber nicht verantwortlich gemacht werden, weil bei seiner Gegenwart diese nicht verschwinden könnte.

Die von Marckwald über seinen Körper angegebenen Eigenschaften kann ich bestätigen und hinzufügen, dass die Strahlung, ähnlich wie Radium, Papier im Verlaufe mehrerer Wochen gelb färbt. Die Phosphorescenz des Baryumplatincyranür-Schirmes ist beim Auflegen des Präparates auf die Schichtseite nur andeutungsweise wahrzunehmen. Dagegen reagirt ein mit Gelatine bereiteter Sidotblenden-(Zinksulfid-)Schirm derartig, dass er wie durch Radiumsalze erregt wird und nachleuchtet³⁾. Selbst in einigen Centimetern Entfernung ist die Phosphorescenz gut sichtbar; in weiterer Entfernung wirkt wahrscheinlich die Luftschicht absorbirend.

Für derartige leicht absorbirbare Strahlen ist der Sidotblenden-Schirm ein werthvolles Beobachtungs- und Demonstrations-Mittel. Ich habe auf diese Art an einigen von Radiumverunreinigungen herkommenden Präparaten, die aber nur relativ geringere geradlinige Strahlung besaßen, die Rutherford'sche Emanation in der auffälligsten Weise nachweisen können.

¹⁾ Wied. Ann. 69, 834 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 34, 3775 [1901].

³⁾ Anmerkung. Nachträglich lese ich, dass Marckwald (Phys. Zeitschr. No. 1b, IV. Jahrg.) als Phosphorescenzmittel Zinkoxyd anwendet. Es ist bedeutend unempfindlicher.

Legt man ein Filter mit einigen Centigrammen der Substanz auf den Schirm, so verbreitet sich die Emanation auf grössere Strecken desselben und erzeugt ein durch den leisesten Luftstrom hin- und herwogendes Phosphorescenzlicht. Durch Blasen kann die Richtung beliebig verändert werden. Bringt man das Präparat in eine Röhre, so erhält man durch Blasen mit dem Munde einen den Schirm stark erregenden Luftstrom. Am Baryumplatinecyanür-Schirm oder Schirm mit Balmain'scher Leuchtfarbe ist die Erscheinung nicht zu beobachten. Die Emanation wird durch magnetische Kräfte nicht beeinflusst, dagegen durch elektrische. Ladet man den Schirm durch eine Influenzmaschine negativ, so leuchtet er bei Annäherung des in Filtrirpapier gewickelten Präparates auf, und zwar nicht gleichmässig, sondern eigenthümliche punkt- oder ring-förmige Lichtconcentrationen (Schirmwirkung) gebend. Das Leuchten hört auf bei Entfernung des Präparates, oder bei Entladung, sowie bei positiver Ladung.

Es soll nunmehr nach dem die Emanation veranlassenden Körper gesucht werden, der besonderer chemischer Natur zu sein scheint, da kein anderer der bekannten, stark activen Stoffe oder Thorerde eine Emanation in dieser Weise verräth. Der Körper findet sich nach Abtrennung seltener Erden aus Pechblende mit Oxalsäure in der folgenden Ammoniakfällung. Vielleicht finden sich Beziehungen zu dem hypothetischen Rutherford'schen Körper »Th X«. Ein Gas scheint die Emanation nicht zu sein, wenigstens wurde unter Wasser keine Gasentwicklung von der Substanz bemerkt.

Die Edelerden, welche wesentlich der Cergruppe¹⁾ angehören, erhalte ich jetzt aus anderem Material von constanter Activität, und es gelingt, eine Anreicherung durch fractionirte Krystallisation der Oxalate aus verdünnter Salpetersäure zu bewirken, sodass Aussicht besteht, dem Actinium Debiérne's nachforschen zu können. Thorium ist aber nur minimal vorhanden, und die auf Abscheidung desselben zielenden Trennungen geben jetzt nicht mehr, wie früher, verstärkte, sondern verminderte Activität.

Aus den Radiummutterlaugen kann ich leider meinen dem Blei anhaftenden, stark und constant wirksamen Stoff²⁾ nicht mehr, oder nur spurenweise, erzielen; dagegen findet sich hier ebenfalls der Emanationskörper.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3570 [1900]. Diese Berichte 34, 3776 [1901].

²⁾ Diese Berichte 35, 102 [1902].

Anmerkung. Reines Radiumbromid kann in geringen Mengen von der »Chininfabrik Braunschweig, Buchler & Co.«, käuflich bezogen werden. Ausserdem sollen daselbst empfindliche Sidotblenden-Schirme hergestellt werden.