

72. F. Giesel: Ueber den Emanationskörper¹⁾ aus Pechblende und über Radium.

(Eingeg. am 13. Jan. 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Radioactivität der Thorverbindungen und deren charakteristische Emanation ist von Rutherford²⁾ sehr eingehend untersucht worden. Seine Bemühungen, die relativ sehr geringfügige Activität des Thors auf einen demselben in minimaler Menge anhaftenden stark activen Stoff zurückzuführen, hatten kein Ergebniss. Zwar erhielt Rutherford durch Extraction des Thoriumhydroxyds mit Wasser, oder Fällung der Thorsalze mit Ammoniak nach dem Eindampfen, resp. Abrauchen minimale, fast thorfremde Rückstände, die erheblich activer als das angewendete Thor waren; dieselben zeigten aber veränderte Eigenschaften. Während das Thor durch derartige Behandlung einen Theil seiner Wirksamkeit verloren hatte, erlangte dasselbe nach einiger Zeit seine ursprüngliche Activität; die extrahirte Substanz hingegen, von Rutherford »ThX« genannt, nahm umgekehrt an Activität allmählich bis zum Betrage des Thors ab³⁾.

Rutherford gelangte dadurch zu der Ueberzeugung, dass das Thor selbst der primär active Körper sein müsse, und dass das »ThX« continuirlich aus ihm selbst durch Atomumsetzung entstehe.

Nun habe ich aus Pechblende⁴⁾ einen Körper erhalten, welcher erstens die Wirkungsweise des Thors in bedeutend erhöhtem Maasse zeigt und zweitens, im Gegensatz zu »ThX«, seit ca. 1/2 Jahr nichts an linearer Strahlung und Emanation verloren hat. Da aber sonst die physikalischen Eigenschaften übereinstimmen, und sich jetzt auch Beziehungen zum Thor (resp. den Edelerden) ergeben haben, so kann man schon aus den beiden, zuvor genannten, neuen Thatsachen zu einer anderen Anschauung über den Ursprung der Activität des Thors gelangen als Rutherford.

Der Emanationskörper der Pechblende gehört zur Gruppe der Cererden oder folgt doch ihren Reactionen. Ich habe schon berichtet⁵⁾, dass aus Pechblende gewinnbare seltene Erden constante

¹⁾ Diese Berichte 35, 3608 [1902].

²⁾ Vergl. E. Rutherford und Soddy, Zeitschr. für physikal. Chem. 42, 81 [1902].

³⁾ Bemerkung: Aehnlich wie »ThX« verhalten sich die früher von mir (diese Berichte 33, 3570 [1900]; 34, 3776 [1901]) aus Uranmineral (sowie aus den Uransalzen des Handels, (diese Berichte 33, 1665 [1900]) abgeschiedenen, nur temporär activen, seltenen Erden.

⁴⁾ Diese Berichte 35, 3610 [1902]. ⁵⁾ Diese Berichte 35, 3611 [1902].

Activität besitzen. Eine Emanation ¹⁾ konnte ich damals nicht beobachten, weil dieselbe, wie sich jetzt herausgestellt hat, nicht allen Verbindungen gleichmässig zukommt, sondern vom chemischen Zustande abhängig ist.

Die Gewinnung des Rohmaterials für den Emanationskörper fällt also mit der Abscheidung der Edelerden zusammen und wird am besten, nach Entfernung der Schwermetalle, durch Kaliumsulfat bewirkt. Wasserstoffsuperoxyd giebt mit der Lösung des Kaliumdoppelsalzes eine ziemlich active und Emanation zeigende Fällung. Die Oxalsäurefällung, welche ebenfalls den Emanationskörper enthält und in Folge starken Didymgehalts schwach rosenroth gefärbt ist, emanirt nicht. Die Activität dieser letzteren Fällung ist aber mit gut ausgeruhem Auge ebenfalls noch am Leuchtschirm erkennbar ²⁾.

Die Aufarbeitung dieses in grossen Mengen vorhandenen Materials muss auf spätere Zeit verschoben werden. Zur gegenwärtigen Untersuchung gelangte die vom Radiumbromid und der Hauptmenge des Baryumbromids befreite Mutterlauge, welche den Emanationskörper bereits angereichert, d. h. am geringsten verunreinigt durch inactive Edelerden, enthält. Die Verarbeitung derselben geschah in der Weise, dass die Ammoniakfällung, nach Entfernung von etwa mitgefälltem Baryum durch Schwefelsäure, in Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft wurde. Beim Aufnehmen des Verdampfungsrückstandes mit Wasser hinterblieben mehrere Centigramme eines unlöslichen Rückstandes, der die bislang erhaltene wirksamste (Emanation) Substanz lieferte. Dieser Rückstand wurde nicht untersucht, sondern für die physikalischen Versuche reservirt. Das Filtrat gab mit Schwefelwasserstoff nur eine minimale, bleihaltige, active Fällung. Die folgende Oxalsäurefällung betrug nach weiterer Reinigung ca. 2 g und war fast so activ wie der unlösliche Rückstand. Geringer activ erwies sich die im Filtrat durch Ammoniak bewirkte Fällung und die aus Magnesia bestehende Schlussfällung durch Ammoniumcarbonat. Auch der durch Abrauchen des eingedampften letzten Filtrates hinterbleibende minimale Rückstand war sehr activ.

Sämmtliche Fällungen, mit Ausnahme der durch Oxalsäure und Schwefelwasserstoff, zeigten Emanation, die meistens in den ersten Tagen noch zunahm. Die Ammoniakfällung, sowie die Magnesia enthielten noch geringe Verunreinigung seltener Erden, nach deren Entfernung die Activität sich entsprechend verminderte und bei Letzteren anreicherte.

¹⁾ Anmerkung: Bei sämmtlichen Untersuchungen habe ich die Emanation nur insoweit berücksichtigt, als sie am Zinksulfid-Schirm beobachtet werden kann.

²⁾ Die Thorpräparate des Handels wirken nicht auf den Leuchtschirm.

Das Oxalat dieser Edelerden brennt fast weiss mit einem Stich in's Lachsfarbene und löst sich dann leicht in Salzsäure. Die Lösung ist anfänglich orange und wird unter Chlorentwicklung farblos; desgleichen die Lösung in Salpetersäure auf Zusatz von Wasserstoff-superoxyd, Cer lässt sich aber durch die Wasserstoffsuperoxyd-Reaction im Hydroxyd nur minimal nachweisen. Die concentrirten Lösungen der Salze zeigen nicht die Spur eines Absorptionsspectrums, sind also so gut wie frei von Didym. Kaliumsulfat fällt vollständig, ebenso Wasserstoffsuperoxyd die Lösung des Kaliumdoppelsalzes, welches Letztere ebenfalls emanirt. Thiosulfat giebt (nach dem Kochen) keine Fällung, nur sehr schwache Trübung. Oxalsaures Ammonium extrahirt aus dem Oxalat keine durch Ammoniak fällbare Thormenge. Nach dem Abrauchen des Ammoniumsalses hinterbleibt eine Spur, die aber nicht activer ist, wie das ungelöste Oxalat. Merkwürdiger Weise giebt aber das so behandelte Oxalat danach sehr stark die Emanation.

Das Chlorid krystallisirt leicht, ähnlich dem Lanthansalz, ist nach dem Entwässern selbst phosphorescirend und zeigt Emanation. In der Bunsen-Flamme ist spectroscopisch nur die Natriumlinie sichtbar. Das Sulfat krystallisirt deutlich und ist ohne Phosphorescenz und Emanation. Nach diesen Reactionen kann Thor nicht erheblich zugegen sein, und die eventuell vorhandenen Spuren können nicht die Activität bedingen. Lanthan scheint die wesentliche Verunreinigung zu sein. Ueber den Procentgehalt dieser Edelerde an einem neuen radioactiven Element lässt sich sagen, dass derselbe etwa 0.1 pCt. betragen muss, wenn vorausgesetzt wird, dass die Becquerel-Strahlung die gleiche Intensität und das gleiche Durchdringungsvermögen besitzt wie bei Radium. Die Becquerel-Strahlung des Präparates erregt nämlich den Baryumplatinocyanür-Schirm ebenso, wie ein Baryumcarbonat mit ca. 0.1 pCt. Radium. Bei geringerer Intensität und Durchdringungskraft der linearen Strahlung als beim Radium würde der Procentgehalt natürlich ein noch höherer sein. In den erwähnten ca. 2 g müssten also mindestens 2 Milligramm des fraglichen Elementes enthalten sein. Dass dasselbe nicht Radium oder Polonium sein kann, ist nach dem Gegebenen wohl ausgeschlossen. Von einer sonst aus practischen Gründen üblichen Namengebung des hypothetischen Elementes sehe ich vorläufig ab, bis festgestellt ist, ob sich die bisher nur als Thor erkannte Substanz Debierne's (Actinium) ebenso bezüglich der Emanation verhält.

Ueber die physikalischen Eigenschaften des Emanationskörpers hat sich Folgendes ergeben.

Die lineare Becquerel-Strahlung ist durch den Magneten, wenigstens theilweise, ablenkbar. Eine Abnahme derselben konnte

während ca. $\frac{1}{2}$ Jahres nicht bemerkt werden, vielmehr eher — soweit meine Beobachtungen es gestatten — eine Zunahme ähnlich derjenigen beim Radium. Der Grad der Emanationsfähigkeit verschiedener Präparate, aber in derselben chemischen Verbindung, steht im Verhältniss zur Intensität ihrer Becquerel-Strahlung. Kurzes Glühen zerstört die Emanationsfähigkeit nicht.

Gläser, in denen die Substanz aufbewahrt wird, phosphoresciren und lassen beim Oeffnen Ozongeruch erkennen.

Auffallend ist die starke und schnelle inducirende Wirkung der Substanz. Die meisten Gegenstände, z. B. Papier, welche in denselben (möglichst kleinen) Raum mit der Substanz eingeschlossen werden, zeigen sehr bald das Verhalten der Substanz selbst. Hält man das in Papier gehüllte Präparat an die Rückseite des Platincyanür-Schirmes $\frac{1}{2}$ —1 Minute, so leuchtet die betreffende Stelle auf kurze Zeit nach. Beim Auflegen auf die lackirte Schichtseite des Schirmes findet kein Nachleuchten statt¹⁾. Diese Induction wird offenbar nicht durch die Becquerel-Strahlung des Präparates, sondern durch die Emanation bewirkt; sie kann als eine Absorption der Emanation aufgefasst werden und ist daher besser an porösen Gegenständen, wie Papier, bemerkbar. Der Feuchtigkeitsgehalt des Gegenstandes spielt dabei eine grosse Rolle. Angefeuchtetes Filtrirpapier wird stärker und anhaltender activirt als trocknes. Imprägnirung mit wässrigem Ammoniak oder Salzsäure liess keinen Unterschied gegenüber Wasser erkennen.

Die Emanation kann durch einen Luftstrom fortgeführt werden, der die üblichen Leuchtschirme, wenn sie unlackirt sind, oder mit Gelatine (welche die Dämpfe absorbirt) bereitet sind, zum Leuchten bringt. Am besten eignet sich phosphorescirendes Zinksulfid. Der Luftstrom entlädt ein Elektroskop momentan. Ein dünner Celluloidfilm hält die Emanation ab.

Legt man das Präparat in eine cylindrische, einseitig geschlossene Metallhülse und hält dieselbe vertical mit der Oeffnung nach unten einem durch die Influenzmaschine negativ geladenem Zinksulfid-Schirm in einer Entfernung von 5—10 cm gegenüber, so entsteht ein verkleinertes Phosphoreszenzbild der Oeffnung der Kapsel auf dem Schirm. Dasselbe ist am Rande heller als in der Mitte. Bei Neigung des Schirmes projectirt sich an Stelle der Kreisfläche eine elliptische. Eine quadratische Oeffnung giebt ein \square -förmiges Bild. Verkleinert man die Oeffnung der Kapsel in beliebiger Form, z. B. durch aufgesetzte Scha-

¹⁾ Nur reines Radiumsalz mit höchster Activität bewirkt ein kurzes Nachleuchten des Platincyanürs: es ist aber gleichgültig, welche Seite des Schirmes dem Radium ausgesetzt war.

blonen, so erhält man sehr scharfe, noch heller und homogen leuchtende, verkleinerte Bilder der Schablonenöffnung. Das Phosphoreszenzbild erregt den Schirm derartig, dass er lange nachleuchtet und sekundäre Emanation giebt. Ist die Kapsel isolirt, so wird das Bild schwächer. Ein Luftstrom beeinflusst nicht mehr die Lage des Bildes, der nur die sekundäre Emanation fortführt. Gerade Convergenz des »Strahlenbündels« konnte nicht constatirt werden; es scheint nur eine Zusammenschnürung stattzufinden; im Allgemeinen ist das Bild kleiner bei grösserer Entfernung von Kapsel und Schirm. Nähert man dem Bilde seitlich einen mit der Erde verbundenen Leiter, so findet in Folge positiver Influenzladung durch den negativen Schirm eine Abstossung statt. Das Bild wird zu einer geraden oder halbkreisförmigen Linie je nach der Gestalt des Leiters deformirt; es weicht dem Leiter auf 1—2 cm aus. Ein zwischen Kapsel und Schirm gehaltener dielektrischer Stab stösst nicht so energisch ab und wirft einen nur vergrösserten Schatten. Hält man an Stelle des Stabes ein zur Erde abgeleitetes Drahtnetz (welches das elektrische Feld unterbricht), so bleibt der Schirm dunkel; bei Isolation des Drahtnetzes geht die Emanation hindurch.

Sämmtliche Erscheinungen sind dieselben, ob der Schirm negativ geladen und die Kapsel zur Erde abgeleitet ist, oder umgekehrt die Kapsel positiv geladen und der Schirm zur Erde abgeleitet ist.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Emanation im elektrischen Felde eine Beschleunigung in Richtung von der positiven Elektrode zur negativen erfährt. Die Emanation geht in eine Strahlung über; sie selbst muss positive Ladung besitzen.

Eine Einwirkung des Magneten konnte auch auf die durch das elektrische Feld beeinflusste Emanation mit den mir zu Gebote stehenden Mitteln bislang nicht bemerkt werden.

Ob man in der Emanation die positiven Ionen und in der neuen Strahlung eine Parallele zu den Canalstrahlen oder S_1 -Strahlen Goldstein's¹⁾ zu erblicken hat, oder ob die Emanation einfach der Dampf der Substanz selbst ist, der nach Curie's Untersuchungen beim Radium selbst eine positive Ladung annehmen kann, stehe dahin. Jedenfalls unterscheidet sich die Emanation meiner Substanz sehr von der des Radiums, das die geschilderten Phänomene nicht hervorruft. Die neuen Strahlen möchte ich abgekürzt »E-Strahlen« nennen. —

Die Ausmessung des Flammenspectrums des Radiums hat Hr. Professor Runge gütigst erledigt; er wird in Drude's Annalen (2, 1 [1903]) darüber berichten.

1) E. Goldstein, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 4, 228 [1902].

Das aus Radiumbromid-Lösungen sich constant entwickelnde Gas ist nach den HHrn. Prof. Runge und Prof. Bodländer wesentlich Wasserstoff¹⁾.

Von Hrn. Prof. Bodländer geht mir folgende Mittheilung zu:

»Die Lösung von 1 g des mir übermittelten, ca. 5-procentigen Radiumpräparates gab in 16 Tagen 3,5 ccm Gas ab, wovon 78 pCt. aus Wasserstoff, 17 pCt. aus Sauerstoff bestanden, während die Lösung durch Brom gebräunt war. Es findet also unter dem Einflusse des Radiums eine Art Elektrolyse²⁾ statt, indem die negativen Elektronen die Wasserstoffionen in neutrale Moleküle verwandeln, während durch positive Elektronen Brom- oder Hydroxyl-Ionen entladen werden. Ueber die Dauer der Gasentwicklung unter verschiedenen Bedingungen sollen die Versuche fortgesetzt werden, damit die Quelle der von ca. 5 cg Bromradium abgegebenen, nicht unbedeutlichen Energie (täglich 1.8 Watt-Secunden = 0.43 Cal. = 18000 gem) aufgeklärt wird.«

73. Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel: Ueber das Verhalten des Benzaldehydphenylhydrazons gegen salpetrige Säure und Amylnitrit.

(Eingegangen am 5. Januar 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Die nachfolgende Mittheilung ist die Fortsetzung einer im vergangenen Jahr erschienenen Publication von Bamberger und Grob³⁾, in welcher nachgewiesen wurde, dass bei der Behandlung von Benzaldehydrazon mit »Salpetrigsäureanhydrid« ausser Diazobenzolnitrat und anderen Substanzen die beiden aliphatischen Nitroverbindungen

$C_6H_5 \cdot C(NO_2):N \cdot NH \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot C(NO_2):N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ entstehen.

¹⁾ Zwei Geissler'sche Röhren, welche ich früher mit Radiumgas (die eine mit Gas aus Lösung, die andere mit Gas aus Krystallen) gefüllt hatte, zeigten so deutlich wie möglich die Wasserstofflinien. Diesen Befund habe ich damals nicht mitgetheilt, weil nicht sicher war, dass das Gas absolut wasserfrei ist.

²⁾ Anm. d. Verf. Das von mir (Ann. d. Phys. u. Chem. 69, 92 [1899]) aufgefunden Verhalten von Radiumlösungen bezüglich der Strahlung gegenüber dem festen Salz dürfte hierdurch seine Erklärung finden. Die Energie des Radiums tritt in Lösung mehr in Form einer Wasserzersetzung und weniger als Becquerel-Strahlung hervor.

³⁾ Diese Berichte 34, 2017 [1901].