

262. F. Giesel: Ueber radioactives Baryum und Polonium.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Von Hrn. v. Lengyel wird in einer Notiz in Nr. 8 dieser Berichte: »Ueber radioactives Baryum«, die Existenz auch des Radiums angezweifelt, hauptsächlich, weil es ihm gelungen ist, gewöhnliches Baryumnitrat durch Schmelzen mit Urannitrat in actives Baryum zu verwandeln, was einer Synthese aus zwei wohlbekannten Elementen gleichkäme.

Hr. v. Lengyel hat dabei aber nicht berücksichtigt, dass das Urannitrat seine nicht unbeträchtliche Radioactivität einer Verunreinigung mit einem der radioactiven Stoffe, z. B. Radium, verdanken kann; eine Vermuthung, die ich schon früher aussprach. Es war also auch möglich, dass der Process des Schmelzens der Oxyde von Uran und Baryum für die Bildung radioactiven Baryums auf noch unerklärte Weise garnicht in Betracht kommt, sondern dass bei der Fällung des Baryumsulfates die active Verunreinigung mitgerissen wurde. Bestärkt wurde meine Vermuthung dadurch, dass Hr. v. Lengyel eine relativ sehr grosse Menge Urannitrat und zwar 1 kg für 3—5 g actives Baryumsulfat angewendet hat, sodass, selbst wenn nur ein Theil der activen Verunreinigung mitgerissen wurde, die Activität des abgeschiedenen Baryumsulfats sich gegenüber dem Urannitrat erheblich steigern musste. Zudem entspricht, wenn man von dem Schmelzen absieht, die Methode des Hrn. v. Lengyel ganz derjenigen, welche Debierne¹⁾ für Abscheidung des Actiniums und ich²⁾ für Gewinnung von Radiumpräparaten aus Rückständen der Uranfabrication, welche nur noch minimale Mengen Uran enthielten, angewendet haben.

Es musste sich hiernach mit Umgehung des Schmelzens ein radioactives Baryumsulfat auch durch einfache Fällung aus einer Urannitratlösung erhalten lassen.

Ich habe mich überzeugt, dass schon mit 10 g, besser mit 100 g Urannitrat auf diese Weise ein so stark wirksames Baryumsulfat ausgefällt werden kann, dass die Phosphorescenz des Leuchtschirmes deutlich wahrgenommen wird. Parallelversuche mit derselben Menge Urannitrat nach v. Lengyel führten höchstens zu demselben Resultate. Allerdings habe ich zum Schmelzen nicht den elektrischen Flammenbogen, sondern das Sauerstoffgebläse angewendet, aber auch einfaches

¹⁾ Debierne, Compt. rend. [1900] 14, S. 906.

²⁾ F. Giesel, Wied. Ann. 1899, S. 91.

Glühen auf der Bunsen-Flamme gab keine Verschiedenheit der erhaltenen Präparate.

Um ein möglichst stark wirksames Präparat zu erhalten, ist es nothwendig, nicht durch zu grosse Baryumsulfatmengen die niederfallende active Substanz zu beschweren. Man setzt nur so viel Baryumsalz zu einer concentrirten, mit wenig Schwefelsäure versetzten Lösung von Urannitrat, dass noch keine Fällung von Baryumsulfat entsteht. In Folge Massenwirkung des Urannitrats werden nämlich nicht unerhebliche Mengen Baryums der Fällung durch Schwefelsäure entzogen, so lange die Lösung concentrirt ist und nicht grosse Schwefelsäurezusätze erfolgt sind; es kann sogar noch Baryumnitrat auskrystallisiren, wenn auch genügend Schwefelsäure für Fällung des gesammten Baryums vorhanden ist. Verdünnt man mit Wasser, so fällt das Baryumsulfat mit activer Substanz stark beladen nieder.

Ich glaubte anfangs, dass die active Substanz Radium sei, Hr. Curie machte mich aber brieflich darauf aufmerksam, Hr. Debierne habe die Meinung, dass Actinium vorliege. In der That fällt Ammoniak, wenn das erhaltene Baryumsulfat in ein lösliches Salz übergeführt wird, Spuren eines gelblichen Niederschlages, welcher nun weit activer ist, als das Sulfat, während das danach als Carbonat gefällte Baryum seine Activität verloren hat. Radium würde sich nicht mit Ammoniak vom Baryum trennen lassen.

Das nach der Baryumsulfatfällung wiedergewonnene Uransalz erwies sich bei der Prüfung mit dem Elektrometer nicht unwesentlich geringer activ, als das ursprüngliche Salz; ein Beweis, dass dem Urannitrat active Substanz entzogen worden ist. Indessen bleibt auch nach Fällung grösserer Baryumsulfatmengen das Uransalz noch activ, und ein daraus dargestelltes Urankaliumsulfat zeigte noch die constante Phosphorescenz.

Das interessante Resultat des Hrn. v. Lengyel wird jedenfalls zur Aufklärung der Natur der radioactiven Stoffe aus Uranerz beitragen. Vorläufig aber scheint mir noch keine Veranlassung vorzuliegen, die Gründe, welche Curie und Demarçay zur Annahme des Radiums bewogen¹⁾ haben, für hinfällig zu erklären. Wenn charakteristische Reactionen des Radiums noch nicht gefunden worden sind, so ist zu beachten, dass die Kostbarkeit der z. Z. nur sehr spärlich zur Verfügung stehenden Substanz das eingehende Studium sehr erschwert, andererseits aber auch eine grosse Aehnlichkeit mit Baryum möglich ist, ohne dass das Spectrum demselben Typus anzu-

¹⁾ S. Curie, Compt. rend. [1899] 129, S. 760. E. Demarçay, Compt. rend. [1898] 127, S. 1218 und [1899] 129, S. 716.

gehören braucht. Vier der Haupt-Spectrallinien sind auch von Runge an meinen Präparaten, die sehr viel minderwerthiger waren, als dasjenige, an welchem Demarçay etwa 1 Dutzend neuer Linien und zwar in gleicher Intensität wie die Baryumlinien erschienen waren, bestätigt worden. Uebrigens haben wir in den Löslichkeitsverhältnissen des Chlorids und Bromids gegenüber den Baryumverbindungen auch chemisch unterscheidende Merkmale.

Bezüglich meiner Poloniumpräparate habe ich noch berichtend anzuführen¹⁾, dass ich wohl zunächst das aus dem Salzsäureextract der Uranrückstände sich abscheidende Chlorblei activ fand und hieraus mit Schwefelwasserstoff viel einfacher und schneller stark active Substanz (Polonium) gewinnen konnte, als es aus den Laugen direct möglich war, dass aber das Endproduct nur Wismuth enthielt. Spectroskopisch hat das Runge an einem Präparate in Form von Wismuthoxychlorid bestätigt.

Ich bin zur Abscheidung der Spuren Wismuths aus dem Chlorblei so verfahren, dass dasselbe mehrere Male in heissem Wasser gelöst und wieder krystallisiren gelassen wurde unter jedesmaliger Entfernung der Mutterlauge. Zuletzt wurde soviel Wasser angewendet, dass auch beim Abkühlen keine Krystallisation eintrat, damit die minimale Trübung sich absetzen und gesammelt werden konnte. Dieser jetzt bereits sehr active geringfügige Rückstand enthielt, neben Bleisulfat, Kupfer, Arsen, Eisen und Wismuth. Wird derselbe mit überschüssiger Salzsäure behandelt, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Schwefelwasserstoff-Niederschlag mit concentrirter Salzsäure extrahirt, so geht wesentlich nur das gesammte Wismuth in Lösung. Wurde nun das Blei vollständig durch Schwefelsäure entfernt, so fällt Ammoniak fast reines Wismuthoxydhydrat, welches, wenn schnell gearbeitet wurde, äusserst activ war und das Endproduct repräsentirte. Dasselbe konnte durch das Oxychlorid noch weiter gereinigt werden, ohne dass indessen die Activität noch merklich zu steigern war.

Die Mutterlauge des Chlorbleies gab nach Entfernung des Bleies mit Schwefelsäure noch ganz wenig actives Wismuth. Im Ganzen wurden aus ca. 500 kg Uranrückstand kaum 0.5 g actives Poloniumpräparat erhalten. Die physikalischen Unterschiede bezüglich der Schnelligkeit des Zurückgehens der Activität²⁾ und des Verhaltens im magnetischen Felde³⁾ bei meinen Poloniumpräparaten gegenüber

¹⁾ F. Giesel, »Ueber Radium und Polonium.« In Uebereinstimmung mit dem Vortrag gehalten in der Chem. Ges. am 12. März.

²⁾ F. Giesel, Phys. Zeitschr. [1899] 1/2, S. 16.

³⁾ F. Giesel, Wied. Ann. [1899] 69, S. 834.

den Curie's scheinen mir nur auf dem Alter der Substanz resp. auf abweichenden Versuchsbedingungen zu beruhen.

Jedenfalls ist bis jetzt nur Wismuth, also nichts, was auf das Vorhandensein eines neuen Elementes in den Poloniumpräparaten hindeutet, gefunden worden, sodass diese Bezeichnung gegenwärtig nur als eine kürzende Unterscheidung aufzufassen ist, zumal Curie nachgewiesen hat, dass Metallen durch Bestrahlung mit intensiven Radiumstrahlen vorübergehend die Eigenschaft der Radioactivität mitgetheilt werden kann.

Braunschweig, Mai 1900.

263. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

LII. Derivate des Brenzcatechins.

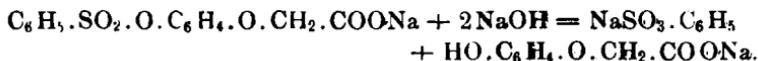
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des¹⁾Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

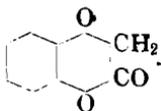
Von den für meine Verkettungen in Betracht kommenden Derivaten des Brenzcatechins ist die Darstellung der

Brenzcatechinmonoacetsäure, $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{O.CH}_2.\text{CO.OH}$,

W. Majert¹⁾ patentirt worden. Es wird entweder Brenzcatechinalkali mit Chloressigsäure umgesetzt, oder Monobenzolsulfonbrenzcatechinester mit Chloressigsäure in Reaction gebracht und die Sulfonverbindung durch Alkali gespalten:



Zur Reinigung der Letzteren wird ferner²⁾ das bei 54° schmelzende, bei 242° siedende Anhydrid benutzt:



¹⁾ D. R.-P. 87336, 87668, 87669. Vergl. Ch. Moureu, Bull. soc. chim. [3] 21, 107.

²⁾ G. Tobias, D. R.-P. 89593.