

am meisten den obigen Ausführungen zu entsprechen. Inwiefern sie mit der Constitution der Abbauproducte des Thujons und des Thujens in Einklang zu bringen ist, sollen weitere Untersuchungen entscheiden<sup>1)</sup>.

**512. K. A. Hofmann und E. Strauss: Radioactives Blei und radioactive seltene Erden.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. November.)

Durch die Untersuchungen von Becquerel<sup>2)</sup>, Schmidt<sup>3)</sup>, S. und P. Curie<sup>4)</sup> und Debierne<sup>5)</sup> ist bekannt geworden, dass Uran- und Thor-Verbindungen, sowie die aus Pechblende isolirten Baryum-, Wismuth- und Titan-Präparate die Fähigkeit besitzen, im Dunkeln ohne vorherige Belichtung auf die photographische Platte zu wirken. Von besonderem Interesse sind die baryumhaltigen Substanzen deswegen, weil sich bei ihnen die erwähnte Wirkung durch Umkrystallisiren des activen Baryum-Bromids oder -Chlorids sehr erheblich steigern lässt und weil Demarçay<sup>6)</sup> in den stärksten wirkenden Krystallisationen durch das Funkenspectrum die Existenz eines neuen Elementes, Radium genannt, wahrscheinlich machte. Auch hat Mme. P. Curie<sup>7)</sup> das Aequivalentgewicht in dem am stärksten activen Radiumchlorid bestimmt und so festgestellt, dass das Atomgewicht des Radiums mindestens gleich 174, wahrscheinlich aber noch höher ist. Vielleicht liegt hier das höhere Homologe des Baryums vor. Allem Anscheine nach haftet hier die strahlende Wirkung an einem dem Baryum sehr ähnlichen Elemente, und zwar geht sie auch bei langem Aufbewahren im Dunkeln nicht verloren. Das radioactive Wismuth verliert seine Fähigkeit bei monatelangem Verweilen im Lichte, wie im Dunkeln; für

<sup>1)</sup> Die von E. Fromm und W. Lischke vorgeschlagene Formulirung der  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure scheint mir durch die Versuche der betreffenden Forscher jedenfalls nicht genügend begründet zu sein. Denn eine Constitutionsbestimmung, welche mit Hilfe trockner Destillation (zwischen 200–240°) einer ungesättigten Verbindung von saurem Charakter ausgeführt worden ist, kann wohl nicht ohne Weiteres als einwandfrei betrachtet werden. (Vgl. diese Berichte 33, 1192.)

<sup>2)</sup> Compt. rend. 122, 420, 501 ff.

<sup>3)</sup> Wied. Ann. 65, 141; s. a. S. Curie, Compt. rend. 126, 1101.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 127, 175, 1215.

<sup>5)</sup> Compt. rend. 129, 593 und 130, 906.

<sup>6)</sup> Compt. rend. 127, 1218.

<sup>7)</sup> Compt. rend. 131, 382.

das Urân hat Crookes<sup>1)</sup> gezeigt, dass es durch Extrahiren des Nitrates mit Aether und auch durch Umkrystallisiren in wirksame und unwirksame Uraupräparate zerlegt werden kann.

Wir fanden in verschiedenen Mineralien radioactives Blei und radioactive seltene Erden, die auch nach völliger Trennung von Wismuth, resp. Thor und Uran ihre Wirksamkeit beibehielten. Dass das rohe Bleisulfat, aus Uranpecherz durch Aufschliessen mit Salpetersäure und Fällen mit Schwefelsäure gewonnen, kräftige Strahlen aussendet, ist bekannt. Doch liess sich mit basisch-weinsaurem Ammon das Bleisulfat ausziehen, und im Rückstand verblieb eine sehr wirksame Substanz, die also nicht mit Blei übereinstimmt. Wir isolirten aus Uranpecherz, aus Uranglimmer, aus Bröggerit, aus Cleveit und aus Samarskit reine Bleiverbindungen, die nach ihrem ganzen analytischen Verhalten keine Spur von Wismuth (Polonium), Baryum (Radium), Titan (nach Debiërne sehr activ), Thor oder Uran enthielten. Unsere Bleipräparate waren aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff vollkommen fällbar; das Sulfid war in Schwefelammon unlöslich; das Sulfat wurde von verdünnter Schwefelsäure nicht gelöst, wohl aber von basisch-weinsaurem Ammon; aus der Chloridlösung fiel durch Schwefelsäure actives Sulfat heraus. Das Chlorid war in reinem Wasser mässig löslich, wie dies ja für Chlorblei bekannt ist. Doch concentrirte sich beim Umkrystallisiren die Wirksamkeit auf die in der Mutterlauge verbleibenden Antheile. Aber alle qualitativen und quantitativen Versuche ergaben, dass unsere activen Präparate nur Blei enthielten. Neben diesem konnten wir radioactives Wismuth nicht nur im Uranpecherz, sondern auch im Uranglimmer und im Samarskit, allerdings nur in Spuren, auffinden.

Thor- und Uran-freie seltene Erden von zum Theil hoher Wirksamkeit erhielten wir aus Bröggerit, Cleveit und Samarskit. Um eine Beimengung von Uran und Thor auszuschliessen, fällten wir aus dem in Ammoncarbonat unlöslichen Theil des Schwefelammonniederschlags nach dem Lösen in Salzsäure die Erden mit Oxalsäure und reinigten durch wiederholtes Fällen der Chloridlösung mit überschüssigem Ammoncarbonat (zur Trennung von Thor und Uran), Lösen der abgerauchten Sulfate in heissem Wasser (Abscheidung von Thor und Titan) und schliessliches Fällen mit überschüssigem Ammonoxalat. Die so dargestellten Erden sind ein Gemisch der Cer- und Yttria-Gruppe, enthalten aber weder Thor noch irgendwelche andere Beimengungen. Die Oxalate sind radioactiv, doch sind die Oxyde in ganz besonderem Maasse wirksam. — Uranoxyduloxyd aus Bröggerit, Cleveit, Pechblende, Uranglimmer, Samarskit und Euxenit erwiesen sich radioactiv.

<sup>1)</sup> Proc. Royal Soc. London 66, 409.

Die Thorerde aus Brögerit, Cleveit und Samarskit war wirksam, während das aus Euxenit isolirte Thoroxyd die photographische Platte nicht beeinflusste. Dies ist deswegen sehr auffallend, weil der Euxenit in seiner Zusammensetzung (uranhaltiges Titanat und Niobat der seltenen Erden) dem Samarskit (Uranat und Niobat der Yttererden) nahesteht, und weil gerade die aus Samarskit isolirte Thorerde sehr stark activ war. Es kann also die Thorerde in inactiver Form aus Euxenit isolirt werden, während das Uran in seinen verschiedenartigsten natürlichen Vorkommnissen stets radioactiv ist. Jedoch können wir die Versuche von Crookes bestätigen, da wir durch Umkrystallisiren von activem Uranoxalat in den leichter löslichen Fractionen inactives Uran antrafen.

Unsere Untersuchungsmethode bestand darin, dass wir die Substanzen im Dunkeln auf die umgekehrte Bromsilbergelatineplatte legten und nach 24-stündigem Exponiren entwickelten.

#### Actives Blei aus Uranpecherz.

100 g Uranpecherz, fein gepulvert, wurden mit 50 g trockner Soda auf 600° während 7 Stunden erhitzt. Der nach dem Ausziehen mit Wasser bleibende Rückstand wurde durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure zersetzt, dann mit heissem Wasser wiederholt ausgezogen und das ca. 3 pCt. freie Salzsäure enthaltende Filtrat mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Diese Fällung wurde mit Salpetersäure und Schwefelsäure auf dem Wasserbade eingedampft, mit 10-procentiger, wässriger Schwefelsäure extrahirt und ausgewaschen. Das so verbleibende Bleisulfat war sehr stark activ. Es besass weisse Farbe und gab alle Reactionen von Bleisulfat<sup>1)</sup>. Das Filtrat lieferte beim Uebersättigen mit Ammoniak eine Fällung von Wismuthhydroxyd, das nach dem Verglühen nur schwach activ war.

#### Actives Blei und active seltene Erden aus Brögerit.

Brögerit ist im Wesentlichen ein Uranat von Uranoxydul, Thorerde und Bleioxyd. Das fein gepulverte Mineral wurde durch wiederholtes Abrauchen mit starker Salzsäure aufgeschlossen. Das schwach salzsaure Filtrat wurde mit Schwefelsäure versetzt; dadurch fiel nur wenig Bleisulfat heraus. Dieses wurde durch Schwefelwasserstoffwasser in Schwefelblei verwandelt und nach dem Auswaschen mit heisser Salzsäure extrahirt. Die Krystalle von Chlorblei wurden in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt. Das so erhaltene, rein weisse Bleisulfat war activ. Die Hauptmenge des Bleis blieb aber bei der Fällung des ursprünglichen salzsauren Brögeritauszugs mit

<sup>1)</sup> Es war in basisch weinsaurem Ammon völlig löslich, ebenso in Natronlauge.

verdünnter Schwefelsäure in Lösung, wurde daraus mit Schwefelwasserstoff gefällt und dieses Sulfid nach sorgfältigem Auswaschen mit angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser durch Königswasser oxydirt. Aus diesem Rückstand ging beim Behandeln mit heisser, verdünnter Salzsäure viel Blei in Lösung, das mit Schwefelsäure gefällt wurde. Dieses Präparat war reines Bleisulfat und erwies sich als sehr stark activ. Dass hier die Activität nicht durch eine Beimengung von Polonium verursacht wird, geht erstens aus der Darstellungsweise (Fällung in schwefelsaurer Lösung) und zweitens daraus hervor, dass der nach der Oxydation des Sulfids mit Königswasser und nach dem Ausziehen mit heisser Salzsäure verbleibende Rückstand ebenfalls sehr stark activ war: Polonium hätte unter diesen Bedingungen in Lösung gehen müssen.

Es kann nicht Wunder nehmen, dass die Thorerde aus Bröggerit sich sehr stark activ zeigte. Sie wurde aus dem Schwefelammonniederschlag durch Ammoncarbonat extrahirt und nach dem Eindampfen dieser Lösung und Aufnehmen des Rückstandes mit Salzsäure durch Oxalsäure gefällt. Zur vollständigen Reinigung haben wir nach dem Verglühen des Oxalates das in heissem Wasser schwer lösliche Sulfat,  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , hergestellt, die daraus abgeschiedene Thorerde wiederholt in Ammoncarbonat gelöst und schliesslich aus salzsaurer Lösung nochmals mit Oxalsäure gefällt. Die Äquivalentgewichtsbestimmung durch Zersetzen des Sulfates in der Glühhitze lieferte für vierwerthiges Metall  $R = 218.84$ ; also war die Thorerde im Wesentlichen frei von anderen seltenen Erden. Besonders wichtig erscheint uns die Thatsache, dass auch die Thor- und Uran-freien seltenen Erden des Bröggerits stark activ waren.

Sie wurden aus dem Schwefelammonniederschlag abgeschieden durch Oxydiren desselben mit Königswasser und Fällen mit Oxalsäure. Das durch Verglühen bereitete Oxyd führten wir durch Abrauchen mit Schwefelsäure in wasserfreies Sulfat über, lösten dieses Sulfat in heissem Wasser, fällten mit einem starken Ueberschuss von Ammonbicarbonat und reinigten die darin unlöslichen Erden durch Fällen ihrer Chloride mit überschüssigem Ammonoxalat. Thorerde wäre bei dieser Reinigungsweise durch das Ammoncarbonat und später das überschüssige Ammonoxalat in Lösung gehalten worden. Trotzdem so die Thorerde<sup>1)</sup> entfernt worden war und auch durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff fällbare Substanzen, wie Radium, Polonium und Blei, nicht mehr vorhanden sein konnten, war das Erdoxalat

<sup>1)</sup> Uran kann deshalb nicht mehr in unserem Präparat vorhanden sein, weil wir wiederholt mit Ammoncarbonat extrahirt und aus saurer Lösung mit Oxalsäure gefällt hatten.

activ. Die daraus durch Verglühen hergestellte, hell zimmetfarbene Erde erwies sich noch viel stärker activ als ihr Oxalat.

Das Uran aus Bröggerit wurde durch Extraction des Schwefelammonniederschlags mit Ammoncarbonat sammt der Thorerde in Lösung gebracht; nach dem Eindampfen wurden beide mit Salzsäure gelöst, durch Oxalsäure die Thorerde gefällt, das Uran aus dem Filtrat durch Eindampfen und Verglühen, Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Ammoniak abgeschieden. Durch Verglühen des Ammonuranats erhielten wir actives Uranoxyduloxyd ( $U_3O_8$ ). Aber durch wiederholtes Umkrystallisiren des daraus gewonnenen Uranoxalates erhielten wir als leichter lösliche Fraction inactives Uranoxalat, das auch nach dem Ueberführen in Oxyduloxyd keine Wirkung auf die Platte zeigte. Die schwerstlöslichen Oxalatfractionen erwiesen sich zwar als Oxalat kaum activ, wohl aber nach dem Ueberführen in Oxyduloxyd. Daraus folgt, dass man in Uebereinstimmung mit den Angaben von Crookes aus activem Uran inactive Fractionen gewinnen kann.

#### Actives Blei, Baryum und seltene Erden aus Cleveit.

Der Cleveit steht dem Bröggerit in seiner Zusammensetzung nahe, enthält aber etwas weniger Uran und ist unter Wasseraufnahme theilweise verändert. Die Bearbeitung dieses Minerals erfolgte in der gleichen Weise wie die des Bröggerits; wir konnten aus der salzsauren Lösung durch Schwefelsäure etwas Baryumsulfat fällen, das nach dem Extrahiren mit basisch weinsaurem Ammon, dann mit Kalilauge von Bleisulfat befreit wurde und sich activ erwies. Das Bleisulfat, die Thorerde und die in Ammoncarbonat unlöslichen, seltenen Erden waren stark activ. Dagegen erwies sich das direct aus der salzsauren Lösung des Minerals auskrystallisirende Bleichlorid als völlig inactiv.

#### Actives Baryum, Blei, Wismuth und Uran aus Uranglimmer.

Die Uranglimmer: Kalkuranit, Kupferuranit und Zeunerit sind im Wesentlichen Phosphate, resp. Arseniate von Uran, Kupfer, Calcium und Baryum. Doch enthielten die uns von der Firma Krantz in Bonn übersandten derben Stücke von Kalk-Kupfer-Uranit (Schneeberg) erhebliche Mengen Blei und auch etwas Wismuth. Die Zersetzung des fein gepulverten Materials geschah durch heisse Salzsäure. Die Analyse wurde in der Weise durchgeführt, dass aus der salzsauren Lösung mit Schwefelsäure Baryumsulfat und ein Theil des Bleisulfats gefällt wurden, das Filtrat gab mit Schwefelwasserstoff sehr viel Arsensulfid, Schwefelblei, Schwefelkupfer und etwas Schwefelwismuth. Die Trennung dieser Bestandtheile nahmen wir nach den allgemein bekannten, analytischen Methoden vor und erhielten so sehr stark actives Bleisulfat, das auch nach dem Ueberführen in Chlorblei

sich stark activ erwies. Gleiches gilt vom Schwefelwismuth und von dem mit basisch-weinsaurem Ammon von Bleisulfat befreiten Baryumsulfat. Das aus dem Schwefelammonniederschlag nach der Entfernung der Phosphorsäure und Extrahiren mit Ammoncarbonat als Ammonsalz isolirte Uran war als Oxyduloxyd nur schwach activ. Arsen, Kupfer, Eisen, Thonerde, Zinkoxyd erwiesen sich als unwirksam.

**Actives Blei, active Thorerde und andere active seltene Erden aus Samarskit.**

Dieses Mineral ist ein uranhaltiges Niobat der seltenen Erden, speciell der Yttriagruppe. Die Zersetzung erfolgte durch Aufschliessung mit Kaliumbisulfat. Mit heisser, verdünnter Salzsäure wurden die seltenen Erden, sowie etwas Bleisulfat in Lösung gebracht. Das ungelöste Bleisulfat ging nach dem Schmelzen des Salzsäurerückstandes mit Soda durch verdünnte Salpetersäure in Lösung. Die Isolirung des Bleies geschah durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, Ueberführung in das Sulfat, Zersetzung dieses Sulfats mit wässriger Soda und Lösen des Bleicarbonats in verdünnter Salpetersäure. Durch nochmaliges Fällen mit Schwefelwasserstoff, Ueberführen in das Sulfat und Waschen mit verdünnter Schwefelsäure wurde das Bleisulfat rein erhalten. Es erwies sich als activ, während merkwürdigerweise die kleinen Mengen der schwefelsäure-löslichen Theile ein kaum actives Wismuthpräparat ergaben. Die Trennung der Thorerde von den übrigen seltenen Erden geschah in derselben Weise, wie beim Brögerit. Auch hier beim Samarskit konnten wir ausser einem sehr stark activen Thor in Ammoncarbonat und Ammonoxalat unlösliche seltene Erden in grosser Menge isoliren, die als Oxyde sich activ erwiesen. Auch das Uran aus dem Samarskit war als Oxyduloxyd stark wirksam.

**Actives Uran aus Euxenit.**

Der Euxenit ist ein sehr complicirtes uranhaltiges Titanat und Niobat der seltenen Erden. Aber wir konnten daraus Thorerde, andere seltene Erden, ferner Titansäure und Blei nur in inactivem Zustande isoliren. Dies ist sehr merkwürdig, weil das Uranoxyduloxyd aus Euxenit ganz auffallend stark wirkte und weil Titansäure aus Uranpecherz nach Debiérne äusserst activ sein soll.