

Es bleibt daher vorläufig nichts anderes übrig, als einen Ausweg zu wählen, wie ihn etwa Rydberg<sup>1)</sup> vorschlägt.

Bei diesen Versuchen wurde ich in dankenswerther Weise von meinem Assistenten Dr. Bach unterstützt.

### 365. W. Marckwald: Ueber das radioactive Wismuth (Polonium).

[Vorläufige Mittheilung.]

(Aus dem II. Chem. Univers.-Labor., vorgetr. in d. Sitzung vom Verfasser.)

Veranlasst durch die schönen Beobachtungen Becquerel's über die eigenthümliche Strahlung der Uranmineralien und Uranpräparate haben im Jahre 1898 P. und S. Curie<sup>2)</sup> die Pechblendes einer eingehenden, chemischen Untersuchung unterzogen. Dabei fanden sie in äusserst geringer Menge in diesen Mineralien zwei überaus interessante Bestandtheile, welche sich in weit höherem Maasse als die Uranverbindungen radioactiv zeigten.

Die zuerst aufgefundene Substanz zeigte alle chemischen Reactionen des Wismuths und unterschied sich von diesem eben nur durch die Radioactivität, welche diejenige des Uranpecherzes um etwa das Hundertfache übertraf. Durch partielle Sublimation des Sulfids, partielle Fällung des Nitrats durch Wasser u. s. w. konnte das Metall in Form der betreffenden Verbindungen einerseits in inactive Wismuthderivate, andererseits in noch um das Vierfache stärkere Verbindungen des radioactiven Wismuths zerlegt werden. Obwohl die Entdecker nicht darüber in Zweifel waren, dass das Endproduct noch immer zu seinem wesentlichsten Theile aus Wismuth bestände, so gelang es ihnen doch nicht, eine weitere Anreicherung des activen Bestandtheiles zu bewirken. Indessen brachten sie für das als Ursache der Activität vermuthete, noch unbekanntes Element den Namen Polonium in Vorschlag.

Der Entdeckung des radioactiven Wismuths folgte sehr bald diejenige des Radiums. Bei den Versuchen, diesen Stoff von seinem Begleiter, dem Baryum, zu trennen, sind die Autoren bekanntlich glücklicher gewesen. Denn es ist ihnen durch Umkrystallisiren der Chloride gelungen, das Radium, wenn nicht ganz rein darzustellen, so doch nahezu von Baryum zu befreien. Wie man durch ein geeignetes Krystallisationsverfahren aus dem radiumhaltigen Baryumchlorid das Baryum beliebig weit entfernen kann, habe ich kürzlich<sup>3)</sup> beschrieben.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 14, 66.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 127, 175 [1898].    <sup>3)</sup> Chem. News 84, 190 [1901].

Die weitere Untersuchung dieser radioactiven Stoffe, denen sich bald noch einige andere — Actinium, Europium, radioactives Blei — anreihen, liess zwischen der Wirksamkeit des Radiums und des Poloniums einen auffallenden Unterschied hervortreten. Während nämlich die Activität frisch abgeschiedener Radiumpräparate anfänglich stark zunimmt, um schliesslich constant zu werden, beobachtete F. Giesel<sup>1)</sup>, dass sein radioactives Wismuth seine Wirksamkeit schon nach einigen Wochen grösstentheils einbüsste, und Curie's Präparat zeigte, wenn auch langsamer, die gleiche Erscheinung. Das führte Giesel zu der Vermuthung, dass »wir im Polonium wahrscheinlich nichts anderes als inducirt actives Wismuth vor uns haben«. Denn, dass radioactive Stoffe ihre Activität auf andere Stoffe übertragen können, namentlich, wenn Letztere aus einer, active Substanzen enthaltenden Lösung gefällt werden, ist wiederholentlich festgestellt worden.

Neuerdings scheinen sich auch die Entdecker des Poloniums der Anschauung Giesel's angeschlossen zu haben. Wenigstens enthält eine kürzlich erschienene Abhandlung von P. und S. Curie<sup>2)</sup> in einer Fussnote den Satz: »Le polonium est une espèce de bismuth actif; il n'a pas encore été prouvé qu'il contienne un élément nouveau.«

Beobachtungen, welche ich bei der Untersuchung des radioactiven Wismuths gemacht habe, haben über die Natur dieses Stoffes bereits einige Aufklärung gebracht. Um mir die ungestörte Fortführung dieser Untersuchungen auf dem eingeschlagenen Wege zu sichern, seien die vorläufigen Ergebnisse hier kurz skizzirt.

Im Herbst vorigen Jahres wurden mir durch die Firma Dr. Richard Sthamer in Hamburg einige Kilo eines Nebenproductes der Uranpecherzverarbeitung zur Untersuchung überlassen. Nach den mir gewordenen Mittheilungen bildete das Material den Rückstand, der nach der Aufschliessung von Joachimsthaler Pechblende mit concentrirter Schwefelsäure und Auslaugen mit Wasser übrig geblieben war. Der Zweck der Untersuchung war zunächst, festzustellen, ob sich radioactive Stoffe aus dem Product gewinnen liessen und eventuell ein technisch brauchbares Verfahren für die Abscheidung dieser Stoffe auszuarbeiten.

Das Material erwies sich verhältnissmässig reich an radioactivem Wismuth. Es wurde nach im Wesentlichen bekannten Verfahren etwa ein Procent vom Gewichte des Rohstoffes an Wismuthoxychlorid abgeschieden. Das Product war recht stark radioactiv. Eine Ver-

<sup>1)</sup> Vergl. besonders: F. Giesel, Ueber radioactive Substanzen und deren Strahlen. Ahrens' Sammlung chem. und chem.-techn. Vortr. 7, 1 [1902].

<sup>2)</sup> Compt. rend. 134, 85 1902].

minderung der Activität ist auch nach Verlauf mehrerer Monate nicht bemerkt worden.

Nach mannigfachen Versuchen, aus dieser Substanz einen radioactiven Bestandtheil abzusondern, welche zum Theil erfolglos waren, zum Theil nur sehr wenig befriedigende Resultate ergaben, auf die also näher einzugehen sich erübrigt, ist es schliesslich gelungen, diese Aufgabe auf höchst einfache Weise zu lösen.

Unter der Voraussetzung, dass in dem radioactiven Wismuth, neben gewöhnlichem Wismuth, ein zweites, radioactives Metall enthalten sei, welches in seinen chemischen Reactionen dem Ersteren äusserst nahe stehe, wurde versucht, wie sich die Salze bei der Elektrolyse verhielten. Wenn die beiden Metalle irgend eine Potentialdifferenz zeigten — und das stand selbst bei grösster Analogie im sonstigen, chemischen Verhalten zu erwarten —, so musste sich das bei der Elektrolyse in dem Sinne bemerkbar machen, dass sich in dem zuerst ausgeschiedenen Metall der active oder inactive Bestandtheil anreicherte. Als ein Versuch zunächst unter ganz willkürlich gewählten Bedingungen angestellt wurde, ergab sich, dass das zuerst abgesetzene Metall eine vielfach stärkere Activität zeigte als das Ausgangsmaterial. Dieses Ergebniss veranlasste den Versuch, in der salzsauren Lösung des Chlorids direct die Ionen des radioactiven Metalls durch Wismuthionen zu ersetzen, indem ein polirtes Wismuthstäbchen in die Lösung eingetaucht wurde.

Der Erwartung gemäss überzog sich das Metall sofort mit einem feinen, schwarzen Anflug, der sich in einigen Stunden sichtlich vermehrte. Aus der Lösung herausgenommen und mit Salzsäure und Alkohol gewaschen, zeigte das Stäbchen eine überraschende Wirkung auf das Elektroskop. Auf einen Decimeter Entfernung schlugen die Blättchen des geladenen Elektroskops im Augenblick zusammen, ja ein kräftiger Guttaperchastab, der mit einem Fuchsschwanz stark gerieben war, wurde bei der blossen Annäherung sofort gänzlich entladen.

Von grösster Bedeutung ist es nun, dass sich auf dem Wismuthstab das gesammte radioactive Metall im Verlaufe von einigen Tagen niederschlägt. Als 8 g Wismuthoxychlorid in salzsaurer Lösung mit einem Wismuthplättchen drei Tage stehen gelassen wurden, war das Salz in der Lösung so gut wie inactiv. Zur sichereren Prüfung wurde in dieser Lösung ein neuer Wismuthstab 24 Stunden stehen gelassen. Dieser blieb völlig blank und zeigte nur eine ganz schwache Radioactivität.

Von dem Wismuthplättchen liess sich der Niederschlag ganz leicht und ziemlich vollständig abschaben. Er wog etwa 5 mg. Demnach enthält das radioactive Wismuth wohl höchstens  $\frac{1}{10}$  pCt. von

dem radioactiven Metall. Die Tonne Uranpecherz dürfte daher nach roher Schätzung nicht mehr als 1 g davon enthalten.

Die Abscheidung ist nicht reines Metall, sie ist vielmehr etwas chlorhaltig. Beim Erhitzen verflüchtigt sich ein kleiner Theil, wohl in Form von Chlorid. Das Uebrige schmilzt zu einem weissen, blanken Metallkörnchen zusammen, das äusserst spröde ist. Es löst sich leicht in Salpetersäure. Die Lösung zeigt, soweit das bisher geprüft wurde, die charakteristischen Reactionen des Wismuths. Gleichwohl muss das Metall von diesem verschieden sein, da ja die Abscheidung eines Metalles durch sich selbst aus einer Lösung — von der hier ausgeschlossenen Bildung von Concentrationsströmen abgesehen — dem Gesetz von der Erhaltung der Energie widerstreiten würde.

Die von dem Metall — und übrigens ebenso kräftig von den Salzen — ausgesandten Strahlen sind von den Radiumstrahlen charakteristisch unterschieden. Sie scheinen nämlich durch kein Hinderniss hindurch zu gehen. Es genügt ein nach obigem Verfahren präparirtes Wismuthstäbchen, das kräftigste Wirkung auf das Elektroskop zeigt, leicht mit etwas Filtrirpapier zu umwickeln, um die Wirkung fast aufzuheben.

Das geringe Durchdringungsvermögen der Strahlen ist auch die Ursache, dass man durch Anwendung dickerer Niederschläge auf den Wismuth nicht erheblich kräftigere Wirkungen erzielt, als durch Niederschlagen von einigen zehntausendstel Gramm. Solche Stäbchen beabsichtigt die Firma Dr. Richard Sthamer zum Zwecke physikalischer Untersuchungen und Demonstrationen in den Handel zu bringen.

Meine nächste Aufgabe soll es sein, mir soviel von dem neuen Metall zu beschaffen, dass eine Atomgewichtsbestimmung ausgeführt werden kann. Die mehrfach genannte Firma, die meine Untersuchung in der lebenswürdigsten Weise gefördert hat, hat nach meinen Angaben in ihrer Fabrik Wismuth — übrigens auch Radium — aus grösseren Mengen von Pecherzrückständen gewonnen und mich durch Ueberlassung von fast einem Kilo des Wismuthoxychlorides zu grösstem Danke verpflichtet. Ich hoffe, mit diesem Quantum die gestellte Aufgabe lösen zu können.