

chen 1. durch Extrahiren des Chlorides mit verdünnter Salzsäure oder schwach angesäuerter Kochsalzlösung, wobei die Activität in den leichtest löslichen Antheilen concentrirt wird, oder 2. noch besser durch die theilweise Zersetzung des Natriumthiosulfatdoppelsalzes¹⁾ in wässriger Lösung, wobei die erst ausfallenden Sulfide am wirksamsten sind. Durch diese Verfahren gelangt man zu Präparaten, die durch eine einfache Schicht quantitativen Filtrirpapiers hindurch 1000 Mal so stark am Elektroskop wirken als Uranoxyduloxyd, aber doch noch viel gewöhnliches Blei enthalten. Um dieses zu entfernen, übergiesst man das in vorhin angegebener Weise angereicherte Chlorid mit 4-procentiger Salzsäure, setzt einen erheblichen Ueberschuss an verdünnter Schwefelsäure und soviel Alkohol zu, dass die Flüssigkeit daran ca. 30 pCt. enthält. Nach einmaliger Wiederholung dieser Behandlung hat der Rückstand eine kaum grössere Activität (α und β)²⁾ als Uranoxyduloxyd, während aus den Filtraten durch Ammoniak und Schwefelammonium ein braunes Sulfid herausfällt, das trocken im Filter schon auf 3 cm Entfernung ein Elster-Geitel-Elektroskop sofort entlädt. Wenn man statt nach diesem Verfahren das Sulfat mit verdünnter, wässriger Schwefelsäure auszieht, so ist der Erfolg nur gering, da das active Sulfat von gewöhnlichem Bleisulfat sich hinsichtlich der Löslichkeit in Wasser wenig unterscheidet oder von dem Bleisulfat (namentlich bei grosser Menge desselben) zurückgehalten wird.

Die vorhin angegebene Behandlung des Chlorides mit salzsaurer alkoholischer Schwefelsäure erinnert an die von A. Classen³⁾ mitgetheilte Trennungsvorschrift von Blei und Wismuth, sodass es scheinen möchte, als sei der active Bestandtheil dem Wismuth nahe verwandt. Aber zum Unterschiede vom Wismuthsulfid zersetzt sich der erwähnte Schwefelammoniumniederschlag schon durch verdünnte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, und nach dem Abdampfen zur Wasserbadrockne löst sich das Chlorid in 0.3-procentiger Salzsäure vollständig auf; daraus fällt durch Schwefelwasserstoff ein schwarzbrauner Niederschlag, der in gelbem Schwefelammonium unlöslich ist, von 20-procentiger, kalter Salzsäure aber sehr schnell zersetzt wird. Das dabei entstehende Chlorid ist farblos, krystallisirt in glänzenden, doppeltbrechenden, flachen, zugespitzten Prismen von gerader Auslöschung und prächtigen Polarisationsfarben, ist zum Unterschiede vom Polonium in 0.3-procentiger Salzsäure klar löslich, giebt mit Jodkalium ein dunkelgelbes (nicht rothes cf. Wismuth) Jodid, wird durch wässrige verdünnte

¹⁾ Diese Berichte 35, 1453 [1902].

²⁾ siehe S. 1042.

³⁾ Classen: Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie 1, S. 106 [1901].

Schwefelsäure weiss-krystallinisch gefällt und scheidet auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak eine weisse Trübung ab, die sich beim Erhitzen zu glänzend weissen Kryställchen zusammensetzt. Danach ist die Substanz am ehesten mit dem Blei zu vergleichen, wenn auch bei der erwähnten Fällung mit salzsaurer-alkoholischer Schwefelsäure gewöhnliches Blei quantitativ ausfallen sollte.

Das im trocknen Zustande glänzend gelbliche Oxyd entlädt das Elektroskop selbst bei sehr geringen Substanzmengen (0.01 g) und grosser Entfernung (3 cm) augenblicklich und wirkt durch eine doppelte Lage schwarzen Papiers schon in 20 Minuten mit intensiver Schwärzung auf die photographische Platte. Sidot'sche Blende oder Baryumplatincyranür werden zu lebhaftem Leuchten veranlasst.

Das Chlorid ist in sehr geringem Grade hydrolysirbar, sodass nach wiederholtem Eindampfen zur Wasserbadtrockne beim Ausziehen mit reinem, heissem Wasser der active Bestandtheil grossentheils zurückbleibt; aber dieser löst sich schon in 0.3-procentiger Salzsäure bei längerem Erhitzen und wird aus solcher Lösung weder durch Wasser, noch durch Alkohol (bis 40 pCt.) gefällt. Man kann in dieser Weise Wismuth (Polonium) vollständig und gewöhnliches Blei grösstentheils entfernen, doch sind die so gewonnenen, sehr stark α - und β -activen Präparate in der Regel durch eine schon früher¹⁾ erwähnte, das Chlorid rosa und das Sulfat bei 400° roth färbende, unbekannte Beimengung verunreinigt.

In Ammoniumcarbonat ist die wirksame Substanz zum Unterschiede vom gewöhnlichen Blei sehr erheblich löslich; durch oxydirende Mittel, z. B. Wasserstoffsperoxyd oder Brom wird sie aus alkalischer Lösung in dem ersten Niederschlage concentrirt.

An den nach den erwähnten Verfahren dargestellten Radiobleipräparaten lässt sich nun mit Sicherheit erweisen, dass sie primäre und nicht inducirte Activität besitzen. Dafür spricht zunächst die Thatsache, dass das Sulfat, das Sulfid und das Chlorid nach jahrelangem Aufbewahren in trockenem Zustande keine verminderte, sondern in vielen Fällen sogar eine vermehrte Activität am Elektroskop und auf der Platte zeigen. Um fortan eine kurze Ausdrucksweise anwenden zu können, sei mit Rücksicht auf die Arbeiten Rutherford's²⁾ die am Elektroskop zu beobachtende, also die Leitfähigkeit der Luft erhöhende, leicht absorbirbare Wirksamkeit mit α und die durch schwarzes Papier oder Aluminiumblech dringende, auf der photographischen Platte nachweisbare Activität mit β bezeichnet.

1) Diese Berichte 34, 908, 3036 [1901].

2) Philos. Mag. [6] 5, 177 [1903].

Im Gegensatz zu den Poloniumpräparaten, deren β -Wirkung sehr bald verschwindet, bleibt diese neben der α -Activität dem Radio-blei in den verschiedenen Verbindungen eigen, sodass zwischen den Polen eines starken Magneten auf der Platte neben den nicht oder nur wenig im entgegengesetzten Sinne ablenkbaren¹⁾ α -Strahlen stets auch stark ablenkbare sichtbar werden. Doch kann man, wie später angegeben werden soll, die Wirksamkeit der Bleipräparate vorübergehend fast ganz aufheben und durch intensive Kathodenstrahlen²⁾ sehr erheblich steigern. Nach den neuesten, demnächst in Wiedemann's Annalen der Physik erscheinenden Arbeiten von A. Korn und E. Strauss wird durch Kathodenstrahlen und auch durch Kanalstrahlen die β Wirkung des Sulfates bis auf den dreifachen Betrag (mit einer Selenzelle gemessen) gesteigert, die α -Wirkung jedoch nur dann wahrnehmbar verstärkt, wenn sie vorher durch chemische Umsetzungen unter ihren normalen Werth herabgedrückt worden war. Dies geschieht z. B. beim Abrauchen mit Schwefelsäure und mehrstündigen Erhitzen auf dunkle Rothgluth: Entladungsdauer der ursprünglichen Substanz zu der verarbeiteten Probe = 45 Secunden zu 2 Minuten. Auch durch wiederholtes Abdampfen des Sulfides mit Salzsäure, Lösen und Wiederfällen mit Schwefelwasserstoff wird die α -Wirkung vorübergehend vermindert: Entladungsdauer von 65" auf 2' 15" verlängert. Nach langem, mehrwöchentlichen Aufbewahren stellt sich die frühere Stärke wieder ein. Die β -Function bleibt bei solchen Umsetzungen, die von keiner Trennung begleitet sind, fast unverändert; doch kann auch sie entzogen werden (siehe später), ersetzt sich aber in kurzer Zeit (ca. 5 Tagen) wieder.

Die Radiobleisalze enthalten demnach ein Activität erzeugendes Princip.

Zur Charakteristik der α -Activität sei im Folgenden zunächst die Thatsache erwähnt, dass durch Schwermetalle der verschiedensten Art aus den Lösungen des Radiobleichlorids das α -Agens entnommen werden kann, ohne dass auch nur eine Spur eines Niederschlages auf den Metallstücken sichtbar wird. Als z. B. eine wässrige Lösung des Chlorides (α -Stärke = $20 \times$ Uran) in einer blanken Platinschale auf dem Wasserbade 4 Mal eingedampft und dann das Salz entfernt wurde, erwies sich dieses erheblich schwächer als Uran; doch hatte das Chlorid nach 3 Wochen seine frühere α -Intensität ($20 \times$ Uran) wiedererlangt. Die Platinschale dagegen entlud gleich nach dem

¹⁾ loc. cit. Rutherford.

²⁾ K. Hofmann, A. Korn, E. Strauss, diese Berichte 34, 407 [1901]; 35, 1455 [1902].

Auswaschen und Abtrocknen mit Filtrirpapier das auf 1 cm genäherte Drahtende des Elster-Geitel-Elektroskops in 5", wurde aber durch $\frac{1}{4}$ -stündiges Glühen völlig inactiv.

Noch besser kann man das Uebertreten des α -Agens aus der Lösung auf Metalle beobachten, wenn man diese als blanke Streifchen in ein grosses Quantum (10 L) einer mit radioactivem Bleichlorid gesättigten, wässrigen Lösung einhängt. Platinblech erreicht hierdurch binnen 2—14 Tagen (je nach der Stärke des Bleipräparates) eine α -Activität, die der des Urans um das 50-fache überlegen ist, ohne dass auch nur eine Spur einer Abscheidung sichtbar wird. Auch Gold und Silber laden sich kräftig; doch werden alle Edelmetalle vom Palladium weit übertroffen, gleichfalls ohne dass sich auch nur ein Anflug auf dem blanken Metalle zeigt. Die Anwesenheit von Wasserstoff in dem Palladium scheint dabei keine Rolle zu spielen.

Die so inducirte α -Wirkung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur monatelang haften und geht auch durch Abwaschen mit Wasser und Papier nicht fort. Sie verschwindet aber bei Rothgluth in wenigen Minuten.

Die β -Activität wird bei der Berührung der Edelmetalle mit der Radiobleilösung vom Palladium beträchtlich, vom Platin aber nur in geringem Grade aufgenommen. Sie erlischt bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Glühen nicht, wohl aber von selbst bei 4-wöchentlichem Aufbewahren.

Ein Wismuthkrystall blieb auch nach 8-tägigem Verweilen in der Bleichloridlösung blank und erwies sich danach nur schwach α - und β -wirksam, woraus der Unterschied gegenüber dem Polonium erhellt, in dessen Lösungen sich nach Marckwald¹⁾ ein Wismuthstäbchen mit einem schwarzen, äusserst stark α -activen Anflug überzieht.

Ein Bleidraht²⁾ wurde in der activen Bleichloridlösung sehr stark α - und in geringerem Grade auch β -wirksam und behielt diese Eigenschaft auch nach dem Auskochen mit Wasser und Blankreiben mit Filtrirpapier. Durch Schmelzen wird solches Blei am Elektroskop (α -)unwirksam, schwärzt aber durch lichtdichtes Papier hindurch die photographische Platte noch kräftig; diese Fähigkeit verliert sich erst nach einigen Wochen von selbst.

Taucht man einen Bleidraht nur zu $\frac{1}{3}$ seiner Länge in die active Bleichloridlösung, so erscheint nach 3 Wochen das erste Drittel sehr stark α - und auch β -wirksam; die ausserhalb der Flüssigkeit befindlichen Theile aber sind viel weniger activ (α und β) und gegen das

¹⁾ Diese Berichte 35, 2285 [1902].

²⁾ H. Becquerel (Compt. rend. 132, 371 [1901]) konnte Bleistücke durch Radiumsalz heftig induciren.

freie Ende zu verschwindet die Wirkung vollständig. Die Intensität der von den erwähnten Metallen aufgenommenen α -Activität ist bei Palladium, Platin, Silber und Blei viel grösser als die des zum Versuch dienenden Radiobleisalzes. Dieses entlud das Elektroskop nur doppelt so schnell als Uran, das Palladiumblech aber bewirkte schon bei 3 cm Entfernung in 1 Secunde das Zusammenklappen der Blättchen von 120 Volt auf 30 Volt. Der inducirte Silber- und der Blei-Draht entluden auch nach dem Abreiben mit Filtrierpapier 125 Mal so schnell als Uranoxyd.

Nach den mitgetheilten Versuchen kann man vermuthen, dass das α -Agens eine feine Materie sei, vielleicht im Sinne Rutherford's¹⁾ aus positiv geladenen Theilchen bestehe, die ähnlich wie Wasserstoff von Metallen occludirt werden und so von niederer Concentration zu höherer sich anhäufen können.

Dass bei diesen Versuchen nicht etwa der die Activität liefernde Stoff, also das Radioblei selber, abgeschieden wird, folgt daraus, dass die eingetauchten Metalle blank bleiben und auch durch Abreiben mit Filtrirpapier nicht geschwächt werden, sowie daraus, dass sie beim Glühen oder langem Aufbewahren, im Gegensatz zu den Radiobleipräparaten selber, die α - resp. β -Activität vollständig verlieren. Das den Lösungen entzogene α -Agens wird nach einigen Tagen von dem gelösten Salz in der Flüssigkeit selbst wieder erzeugt, wie besondere Versuche ergaben.

Um die β -Wirkung von dem Radioblei auf andere Metalle in bedeutendem Maasse zu übertragen, bedarf es im Allgemeinen (siehe vorhin) einer innigeren Berührung der Stoffe, wie sie z. B. in gemeinschaftlicher Lösung erfolgt. Namentlich die Platinmetalle Palladium, Platin, Rhodium und ganz besonders Iridium werden nach 3-wöchentlichem Verweilen ihrer Chloride in radioactiver Bleichloridlösung (ca. 20 g r-PbCl₂ auf 1 g PtCl₆H₂) durch Erwärmen mit Formalin in sehr heftig α - und β -activem Zustande abgeschieden. Z. B. entlud das verwendete Bleichlorid das Elektroskop von 120 Volt auf 30 Volt in 1 Minute gegen Uranoxyduloxyd 1'30", das damit activirte Iridium aber in 5 Secunden. Durch schwarzes Papier wirkten die so inducirten Platinmetalle äusserst stark auf die photographische Platte, Iridium z. B. 50 Mal stärker als Uranoxyduloxyd, auch wenn das inducirende Radiobleichlorid nur dreifach so kräftige β -Wirkung besass als Uran. Durch heftiges Glühen verschwindet die α -, nicht aber die β -Activität.

Gold wurde als Goldchlorid durch Induction mit der 30-fachen Menge Bleinitrat, das am Elektroskop doppelt so stark wirkte wie

¹⁾ Phil. Magazin [6] 5, 177—187.

Uran, in 4 Wochen sehr stark α -activ (100 Mal so kräftig wie Uran), gab aber auch nach 14-stündigem Exponiren auf die mit schwarzem Papier überdeckte Platte keinen Effect, war also in Bezug auf die β -Function wirkungslos. Zu deren Aufnahme sind demnach die Edelmetalle sehr verschieden befähigt.

Die Bleipräparate selbst werden dadurch, dass sie andere Stoffe induciren, vorübergehend geschwächt. Dies geschieht in besonders auffälliger Weise durch Beimengen von viel gewöhnlichem, inactivem Wismuth (ca. 5 g) zu mässig starkem Radiobleisalz (0.3 g). Das Gemisch wurde mit Schwefelsäure abgeraucht, nach 3 Wochen durch Schwefelkalium in Sulfid verwandelt, dieses mit Salzsäure zersetzt, das in fast reinem Wasser gelöste Bleichlorid vom Wismuthoxychlorid getrennt und als Sulfid gefällt. Dieses Bleisulfid war gleich nach dem Trocknen auf der Platte und am Elektroskop kaum wirksam, erlangte aber beim Aufbewahren in 6 Tagen etwa $\frac{2}{3}$ der β - und $\frac{1}{3}$ der α -Activität wieder. Das Wismuth war zunächst schwach α - und β -activ, doch erwies sich nach dem fractionirten Fällen aus salzsaurer Lösung durch Wasser die erste Abscheidung in beiden Functionen erheblich verstärkt.

Demnach ist das Wismuth im Stande, den activen Bleisalzen (nach Versuchen, die gemeinsam mit Hrn. Gonder ausgeführt wurden) die Activität vorübergehend zu entziehen; dagegen gelang es nicht im umgekehrten Sinne den lediglich α -activen Poloniumpräparaten durch Bleisalze (inactive) in der vorhin angegebenen Weise die α -Wirkung zu nehmen. Diese blieb beim Wismuth (Polonium) und ging auch nicht andeutungsweise in die β -Wirkung über. — Es lag ja an sich die Vermuthung nahe, dass durch Zumischen von viel Bleisalz (inactivem) zu sehr stark α -wirksamem Polonium die den Radiobleisalzen stets eigenthümliche β -Activität auftreten könnte. Dies war trotz vieler Versuche nie zu beobachten, woraus abermals die principielle Verschiedenheit der Radiobleisalze von den Poloniumpräparaten folgt.

Metallisches Blei wird durch 12-stündiges Eintauchen in eine salzsaure Poloniumchloridlösung sehr stark α -wirksam, doch handelt es sich wohl hier wie bei dem Marckwald'schen Versuch¹⁾ um die Ausfällung von activem Metall. Palladium-²⁾, Platin- und Silber-Draht wurden durch lediglich α -active Poloniumlösung so stark α -activirt, dass sie das Elektroskop in wenigen Secunden entluden und, namentlich das Palladium, Sidot'sche Blende zur deutlichen Phosphorescenz erregten. Eine Abnahme der Wirksamkeit dieser Drähte im Vacuum oder im verschlossenen Röhrchen war innerhalb 6 Wochen nicht zu

¹⁾ Diese Berichte 35, 2285 [1902].

²⁾ cfr. Giesel, diese Berichte 36, 729 [1903].

beobachten. Durch stärkeres Glühen am Gebläse verschwand aber diese Activität, die, wie das Ausbleiben eines Effectes durch schwarzes Papier hindurch gegen die Platte erwies, nur aus dem leicht absorbirbaren α -Agens bestand. Also hatte die α -Activität auch hier ihren Charakter beibehalten, ohne bei ihrem Uebergang auf andere Metalle eine qualitative Aenderung erfahren zu haben.

Als wesentlicher Inhalt dieser Arbeit sei schliesslich hervorgehoben: Es existirt ein dem gewöhnlichen inactiven Blei analytisch nahestehender, aber von diesem trennbarer, sehr stark primär activer Stoff, der α - und β -Activität hervorbringt und dadurch im Stande ist, andere Metalle kräftig zu induciren, sei es, dass diese als Salze mit dem Radiobleichlorid in gemeinsamer Lösung verweilen, oder dass sie als blanke, chemisch nicht angegriffene Stücke dem Einfluss des primären Erregers ausgesetzt werden.

203. Camill Hoffmeister: Zur Analyse des Flachswachses.
[Mittheilung aus der Versuchstation für Flachsbaum und Flachsbereitung in Trautenau, Böhmen.]

(Eingegangen am 23. März 1903.)

Bekanntlich wird die Geschmeidigkeit und sogenannte »Griffigkeit« der Flachsfaser, sowie auch ihr charakteristischer Geruch, durch eine an ihrer Oberfläche sich findende, eigenartige Substanz fettartiger Natur bedingt. Wird die noch unverspinnene Faser, wie dieselbe die Hechelei verlässt, mit irgend einem der gebräuchlichen Fettextractionsmittel, wie Aether, Benzin u. s. f., behandelt, so erhält man eine mehr oder weniger grünlichgelbe Lösung, die eine nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mehr oder weniger gefärbte Substanz von intensivem Flachsgeruch hinterlässt. Die so behandelte Faser hat ihren charakteristischen Geruch, den grössten Theil ihrer Geschmeidigkeit, wie auch ihren Glanz eingebüsst, sie fühlt sich rauh an und erscheint beinahe spröde.

Die aus der mehr oder weniger grünlichgelben, eine schwach grünlige Fluorescenz zeigenden Lösung erhaltene Substanz bildet nach Verdunstung des Lösungsmittels je nach der Darstellung eine weisse, gelbliche bis grünlich gelbbraune Masse von intensivstem, beinahe unangenehmem Flachsgeruch und einem matten, wachsartigen Bruch. In der Kälte spröde, erweicht sie bereits zwischen den Fingern und lässt sich kneten. Aus einer heissgesättigten Benzinlösung schied sich diese Substanz beim Erkalten in beinahe weissen, warzigen Körnern von