

329. K. A. Hofmann und V. Wölfl: Das radioaktive Blei und die Grignardsche Reaktion als analytisches Hilfsmittel.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. April 1907.)

Das radioaktive Blei ist neuerdings vielfach zum Gegenstande ausführlicher physikalischer Untersuchungen gemacht worden. In Übereinstimmung mit den von Hofmann¹⁾, Gonder und Wölfl erhaltenen qualitativen Resultaten stellten Stefan Meyer²⁾ und Egon v. Schweidler durch quantitative Messungen fest, daß im Radioblei ein nichtstrahlender, aber sich umwandelnder Stoff (Halbierungsdauer ca. 40 Jahre) vorhanden ist, der nach seiner Stellung in der Deszenzenreihe RaD genannt wird, aus dem sich mittelbar eine β -strahlende Substanz, RaE₂, mit der Halbierungskonstanten von 4.8 Tagen entwickelt, die dann schließlich in das nur α -Strahlen aussendende RaF mit der Halbierungsdauer von 137 Tagen übergeht.

In dieser Reihe RaD strahlenlos \rightarrow RaE₁ strahlenlos \rightarrow RaE₂ β -strahlend \rightarrow RaF α -strahlend ist die zu den Schwermetallen gehörige Gruppe der Uranabkömmlinge enthalten, sie bildet das Ende des radioaktiven Uranzerfalles im Sinne der Hypothese von E. Rutherford³⁾.

Als stabiles Endprodukt nehmen Rutherford, Soddy und Boltwood das gewöhnliche inaktive Blei an, dessen Vorkommen in Uranmineralien Hofmann und Strauss⁴⁾ schon früher betonten und für welches Boltwood⁵⁾ nachwies, daß in unveränderten primären Mineralien Proportionalität mit dem Urangehalt besteht. Beachtet man aber, daß mit fortschreitendem Zerfall die Glieder obiger Reihe elektrochemisch⁶⁾ edler werden, so wird man wohl auch das dem RaF sehr nahestehende Tellur⁷⁾ und den von mir im Blei der Pechblende aufgefundenen platinähnlichen Stoff, in dessen Spektrum bis jetzt wenigstens zwei unbekannte Linien $\lambda = 4995$ und $\lambda = 2785$ bestimmt wurden, unter die Produkte des Endzerfalls rechnen.

¹⁾ Ann. d. Physik [4] **15**, 615 [1904].

²⁾ Wiener Sitzungsberichte **114**, IIa, Juli 1905, und Jahrb. der Radioaktivität und Elektronik **3**, 385 [1906].

³⁾ Philos. Mag. **8**, 636 [1904], Nature **71**, 341 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte **33**, 3126 [1900].

⁵⁾ Amer. Journ. Science, Silliman [4] **23**, 77.

⁶⁾ St. Meyer und E. v. Schweidler, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik **3**, 395 [1906].

⁷⁾ W. Marckwald, diese Berichte **35**, 4239 [1902].

Unsere Versuche bezweckten nun, die analytische Charakteristik der Stoffe RaD mit RaF möglichst zu vervollständigen, um damit die Isolierung der einzelnen Glieder zu erreichen.

RaF, das Radiotellur, wird nach Marckwald¹⁾ aus einer salzsauren Wismut-Polonium-Lösung durch Kupfer oder Wismut als elektrochemisch edler Stoff abgeschieden. Wir überzeugten uns, daß außerdem kein länger wirksamer Stoff aus solchen Lösungen isolierbar ist; denn auf elektrochemisch wesentlich verschiedenen Metallen bildeten sich Niederschläge mit gleicher Abklingungskonstante.

Nach der Formel $J = J_0 e^{-\lambda t}$ ergab sich λ für Bleiblech = 0.00521, für Silberblech = 0.00515, für Palladiumblech = 0.00516, für Platinblech = 0.00516. Daraus berechnet sich die zum halben Zerfall nötige Zeit $HC = 134.4$ Tage. Für Radiotellur fanden Marckwald²⁾ $HC = 139.6$ Tage; nach Stefan Meyer³⁾ und Egon v. Schweidler ist $HC = 136.5$ Tage.

Auch in einer RaD mit RaF enthaltenden Lösung von Radiobleichlorid ist als länger währendes, α -Strahlen lieferndes Prinzip nur RaF nachzuweisen.

Wir fanden für λ aus der Abklingungsformel $J = J_0 e^{-\lambda t}$ an Blei $\lambda = 0.0051$, an Kupfer $\lambda = 0.0053$, an Silber $\lambda = 0.0051$, also im Mittel λ wieder = 0.00516, denselben Wert wie bei der Wismut-Polonium-Lösung.

Daß RaF vom Wismut chemisch verschieden ist, folgt aus den Angaben von Marckwald⁴⁾, der eine weitgehende Analogie mit dem Tellur fand. Uns gelang es, den Mutterlaugen von wismutfreier Radiobleichloridlösung durch eine alkoholische Mischung von Salzsäure und Schwefelsäure eine sehr viel α -Strahlen aussendende Substanz zu entziehen, die bis auf die bedeutendere Löslichkeit des Sulfats analytisch mit dem Blei übereinstimmte, und deren Spektrum nach Prof. Exner nur Bleiliniën zeigte. Die anfängliche Stärke wurde von Egon v. Schweidler zu 3000 Uraneinheiten bei gleicher Fläche gefunden, wobei aber 1.5 g Uran auf 0.005 g Substanz kamen, so daß dem Gewicht nach die Aktivität noch bedeutend größer sein mußte. Auch für dieses sicher wismutfreie Präparat fanden Stefan Meyer und E. v. Schweidler⁵⁾ die Halbierungskonstante $HC = 134.5$ Tage!

Da RaF auch im Wismut-Polonium als einziger α -aktiver Bestandteil als Oxchlorid und Oxynitrat dem Wismut folgt, wie Sk.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 4239 [1902].

²⁾ Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik **2**, 136 [1905].

³⁾ Wiener Sitzungsberichte **115**, IIa, 63 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **35**, 4239 [1902].

⁵⁾ Wiener Sitzungsberichte **115**, IIa, 63 [1906].

Curie ¹⁾ kürzlich nachwies, ergibt sich für RaF ein analytischer Mischcharakter von Wismut, Blei, Tellur, wenn man nicht vorzieht, anzunehmen, daß RaF nach Art eines Gliedes der Schwefelgruppe den erwähnten Elementen durch chemische Bindung anhaftet. Dafür spricht unseres Erachtens die von uns ²⁾ schon früher mitgeteilte Tatsache, daß auch Edelmetalle, wie Palladium, Platin, Iridium, Rhodium, das Radium F aus Lösungen sehr stark aufnehmen, was doch nicht etwa so gedeutet werden kann, als schieden diese Metalle elektrochemisch das RaF ab, denn sonst müßte dieses noch edler sein als diese Grenzglieder der Spannungsreihe. Auch wird bei der Elektrolyse von Radiobleiacetat oder -nitrat RaF nicht nur an der Kathode ³⁾ abgeschieden, sondern auch an der Anode in sehr beträchtlichem Maße angehäuft: bei einmaliger Operation bis zu 300 Uraneinheiten — doch kann dies amphotere Verhalten durch Bildung eines höheren Oxyds verursacht sein.

Hierbei wie auch sonst bei elektrolytischen, elektrochemischen und hydrolytischen Prozessen folgt dem RaF das β -strahlende ⁴⁾, aber äußerst vergängliche RaE₂ mit der Halbwertszeit ⁵⁾ von 4.8 Tagen.

Unsere neueren Arbeiten bezweckten hauptsächlich die möglichst weitgehende Isolierung von RaD, dessen verhältnismäßig lange Existenzdauer (HC = 40 Jahre) eine nähere chemische Charakteristik ermöglicht. Allerdings sind die Schwierigkeiten der Trennung vom inaktiven Blei ganz ungewöhnlich große, doch fanden wir mehrere Wege, um uns dem Ziel beträchtlich zu nähern.

Schon die teilweise Krystallisation ⁶⁾ des Chlorides aus Wasser, oder besser noch aus starker Salzsäure, führt zur Anhäufung von RaD in den ersten, schwerst löslichen Teilen, während RaE und RaF in die Mutterlaugen wandern.

Viel schneller fördert die Destillation des radioaktiven Bleichlorides in Gegenwart von etwas Salmiak, wobei außer RaF und RaE auch RaD leichter als gewöhnliches Bleichlorid sich verflüchtigt. Entfernt man nämlich aus dem Destillat RaF und RaE durch wiederholtes Krystallisieren aus starker Salzsäure und reinigt dann die ersten Krystalle durch Füllen aus blanker wäßriger Lösung mit Schwefelwasser-

¹⁾ Compt. rend. **142**, 273.

²⁾ Ann. d. Physik [4] **15**, 625 [1904].

³⁾ Siehe auch St. Meyer und E. v. Schweidler, Lieben-Festschrift **404**, und die ältere Angabe von Hofmann, Ann. d. Physik **15**, 621 [1904].

⁴⁾ F. Giesel, diese Berichte **39**, 780 [1906].

⁵⁾ H. v. Meyer und E. v. Schweidler, Lieben-Festschrift S. 408.

⁶⁾ Hofmann, Ann. d. Phys. **15**, 621 [1904].

stoff, so ist das Sulfid anfangs kaum wirksam, entfaltet aber allmählich α - und β -Aktivität in viel höherem Grade als das Ausgangsmaterial. Bei der Elektrolyse von Nitrat- und Acetatlösungen wandert RaD in geringem Grade an die Anode und wird an der Kathode dann erheblich konzentriert, wenn diese aus Quecksilber besteht. Ein solches als Sulfat in einer völlig leer gepumpten Capillare eingeschlossenes Präparat ließ nach mehrmonatlicher Frist deutlich die Heliumlinien $\lambda = 587.5$, 501.6 und 447.1 erkennen, während bei RaE und RaF alle unsere dahin zielenden Versuche bis jetzt vollkommen negativ¹⁾ verliefen. Radiumemanation konnte an keinem Präparate nachgewiesen werden.

Läßt man Zink auf das geschmolzene Radiobleichlorid längere Zeit einwirken, so häufen sich RaD, RaE und RaF, letztere beiden sehr stark, in dem metallischen Regulus an, während durch ein mitgeschmolzenes Silberblech nur RaE und RaF reduziert werden.

Aber alle diese Methoden führen schließlich zu einem Verhältnis von RaD zu inaktivem Blei, das bis jetzt nicht soweit verschoben werden konnte, daß eine Isolierung von RaD möglich erschien.

Viel günstigere Bedingungen bietet nun ein Verfahren, das in Gemeinschaft mit G. Ebert von uns ausgearbeitet wurde und das auch sonst allgemeineres chemisches Interesse bietet, nämlich die Überführung von Chlorblei in Bleitetraphenyl unter Anwendung von Phenylmagnesiumbromid.

Man aktiviert Magnesiumspähne nicht wie sonst üblich mit Jod, sondern mit einem Tropfen Brom, führt dann in absolutem Äther das Brombenzol zu und mischt nach vollendeter Bildung von Phenylmagnesiumbromid mit möglichst feinpulverigem, in Benzol aufgeschlämmtem, völlig trockenem Chlorblei. Sehr bald schwärzt sich die Masse durch ausgeschiedenes Metall, und nach mehrstündigem Schütteln ist die Magnesiumverbindung verbraucht zur Bildung von Phenylblei. Auch hier bildet sich nicht die Di-, sondern die Tetraphenylverbindung, indem die entsprechende Hälfte als Metall ausfällt. Nach dem Filtrieren wird der Rückstand mit Benzol ausgewaschen und das gesamte Filtrat auf $\frac{1}{3}$ eingengt, mit Wasser geschüttelt und die danach wieder getrocknete und filtrierte benzolische Lösung zur Krystallisation eingedunstet. Aus dem Krystallgemisch muß das Diphenyl durch Ligroin oder Gasolin weggelöst und der Rückstand von Phenylblei nochmals aus wenig Benzol umkrystallisiert werden. Die Krystalle schmelzen bei 229° und bestehen aus seiden- bis diamantglänzenden farblosen Prismen von starker Doppelbrechung und paralleler Aus-

¹⁾ s. auch Greinacher, Naturwissenschaftl. Rundschau **21**, 671 [1906]. Wir werden an anderer Stelle noch darauf zurückkommen.

löschung. Die Endflächen sind mit ca. 120° gegen die Prismenkante geneigt.

0.2417 g Sbst. nach wiederholtem Abrauchen mit Schwefelsäure: 0.1394 g PbSO_4 . — 0.1716 g Sbst.: 0.3550 g CO_2 , 0.0648 g H_2O .

$\text{PbC}_{24}\text{H}_{20}$. Ber. Pb 40.03, C 56.14, H 3.90.

Gef. » 39.40, » 56.35, » 4.19.

Offenbar ist dieses Tetraphenylblei identisch mit dem von Polis¹⁾ durch 3-tägiges Kochen von Bleinatrium mit Brombenzol und Essigäther erhaltenen Körper.

Die Anwendung von Phenylmagnesiumbromid in unserem Verfahren bietet, abgesehen von der sehr einfachen Handhabung und der guten Ausbeute (bei völlig trocknen Agenzien), den sehr großen Vorteil, daß man direkt das Bleichlorid benutzt und, was bei dem sehr kostbaren konzentrierten Radiobleichchlorid sehr wichtig ist, nicht den Verlusten bei Überführung in das Metall ausgesetzt wird. Auch ist diese Anwendung der Grignardschen Reaktion, wie unsere orientierenden Versuche ergaben, sehr allgemein brauchbar, um in den Fällen, wo die Metalle keine²⁾ Phenylverbindungen liefern, diese selbst oder ihre kolloidalen Ätherlösungen zu erhalten. Namentlich die Edelmetalle: Gold, Silber, Platin, kann man in prächtig gefärbte Äthersole überführen, worüber demnächst ausführlich berichtet werden soll.

Das Bleitetraphenyl selbst ladet übrigens nach mancher Richtung hin zur näheren Untersuchung ein. Löst man nämlich die Krystalle in einer Mischung von 3 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Vol. rauchender Salpetersäure, so tritt eine intensive braunrote, später kirschrote Farbe auf. Fällt man nach längerer Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur durch viel Wasser, so krystallisieren sehr schöne, weiße, spitze, ästig-federförmig vereinte Prismen, die beim Erhitzen verpuffen und dabei starken Geruch nach Nitrobenzol entwickeln.

Für die Aufarbeitung von nicht konzentriertem Bleichlorid kommt die Methode der Phenylierung zu teuer, sie bietet aber sehr bedeutende Vorteile, um den durch Destillieren mit Salmiak, durch Elektrolyse oder durch Krystallisieren angereicherten RaD-Präparaten gewöhnliches inaktives Blei zu entziehen.

RaF geht infolge einer sekundären Reduktion in den Rückstand, Radium D bleibt ebenfalls größtenteils zurück, RaE findet sich in dem sich beim Schütteln der Benzollösung mit Wasser ausscheidenden Magnesiumschlamm, und sehr schwach wirksames Blei geht in die

¹⁾ Diese Berichte **20**, 717, 3331 [1887].

²⁾ BiCl_3 , SnCl_4 und SiCl_4 bilden glatt die Phenylverbindungen.

Phenylverbindung über. Der nachstehende Vergleich läßt den Erfolg der Konzentrierung an RaD erkennen.

I.	Sulfat aus dem Rückstande ¹⁾ 3 Wochen nach der Ab-	Abscheidung	15	Uraneinheiten	
		Sulfat aus dem Rückstande 6 Wochen nach der Ab-	Abscheidung	36	»
			Sulfat aus der Phenylverbindung 3 Wochen nach der	Abscheidung	2
		Sulfat aus der Phenylverbindung 6 Wochen nach der	Abscheidung	0.8	»
II.	Sulfat aus dem Rückstande ¹⁾ 3 Wochen nach der Ab-	Abscheidung	23	Uraneinheiten	
		Sulfat aus dem Rückstande 6 Wochen nach der Ab-	Abscheidung	42	»
			Sulfat aus der Phenylverbindung 3 Wochen nach der	Abscheidung	7
		Sulfat aus der Phenylverbindung 6 Wochen nach der	Abscheidung	0.5	»

Wenn auch diese Zahlen wegen der nicht berücksichtigten Menge von RaE₁ und RaE₂ keine absolute Gültigkeit besitzen, so beweisen sie doch, daß in dem nicht in die Phenylverbindung übergeführten Teil, also im Rückstande, das Aktivität erzeugende Prinzip, und als solches kann nur RaD in Betracht kommen, sehr wesentlich konzentriert auftritt. Behandelt man den Rückstand abermals als Chlorid mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Benzol, so tritt unter Beteiligung des Luftsauerstoffes eine intensiv fuchsinrote Färbung auf, die durch Feuchtigkeit zerstört wird.

Es wird die Aufgabe unserer nächsten Arbeit sein, dieses Gebiet in den hier gegebenen Richtungen genauer zu erforschen.

330. Hans Meyer: Zur Phenolphthalein-Frage.

(Eingegangen am 8. Mai 1907.)

Die Ermittlung der Konstitution der Phenolphthaleinsalze und der als chinoid angesehenen Derivate dieser Substanz scheint trotz der großen Mühe, welche von den verschiedensten Seiten hierauf verwendet wurde, ihrer definitiven Lösung noch recht fern zu sein.

Hieran können meines Erachtens auch die letzten einschlägigen Arbeiten von Green und King²⁾ einerseits, sowie von R. Meyer und Marx³⁾ andererseits nicht viel ändern.

¹⁾ nach möglichster Entfernung von RaF.

²⁾ Diese Berichte **39**, 2365 [1906]. ³⁾ Diese Berichte **40**, 1437 [1907].