

198. F. Giesel: Einiges über Polonium-Gewinnung und sein Verhalten.

(Eingegangen am 23. März 1908.)

1. Gewinnung von Polonium.

Da das Polonium als Radiumabkömmling erkannt ist, müßten Radiumsalze, wenn sie ein genügendes Alter besitzen, das beste und reinlichste Material für die Gewinnung desselben sein. In der Tat ist es mir bereits vor näherer Kenntnis dieser Beziehungen gelungen, Polonium aus reinen Radiumlösungen auf Wismut oder Platinmetallen niederzuschlagen¹⁾. Später habe ich auch durch Schwefelwasserstoff die Fällung des Poloniums erreicht. Der unsichtbare Niederschlag wird von Filtrierpapier zurückgehalten, welches dann die Wirkung besten Poloniums zeigt.

Radiummutterlaugen (von der Krystallisation des Barium-Radium-Bromids herstammend) enthalten außer den Zerfallprodukten des Radiums noch andere aktive Verunreinigungen²⁾. Mit Schwefelwasserstoff erhält man deutliche Niederschläge, die wesentlich aus Schwefelblei bestehen. Wird dieses mit heißer, konzentrierter Salzsäure behandelt, so geht das Polonium in Lösung. In dem rückständigen Chlorblei (event. gemischt mit unzersetztem Sulfid) verbleibt aber noch aktive Substanz, die kein Polonium ist und die eine konstante β -Strahlung besitzt. Offenbar enthielt das früher aus Radiummutterlaugen gewonnene Chlorblei, welches ich 1901 Demarçay für spektroskopische Untersuchung übermittelte³⁾, denselben Körper. Die Abwesenheit von Radium in einem derartigen Präparate habe ich neuerdings viel schärfer, als es Demarçay mit dem Funkenspektrum konnte, durch das Fehlen seiner Emanation erwiesen. Man könnte an Radium D im Gleichgewichtszustand mit Radium E und Radium F denken, doch zeigten in die salzsaure Lösung eingetauchte Kupferbleche so geringe α -Strahlung — die in keinem Verhältnis zu der starken β -Strahlung des Präparates und seines vermuteten Gehaltes an Radium D standen —, daß hier ein noch unbekannter Körper mit langer Lebensdauer vorhanden zu sein scheint. Erst die weitere Untersuchung kann darüber entscheiden.

Für die Gewinnung größerer Poloniummengen bleibt man nach wie vor auf das Blei der Pechblende angewiesen. Ich habe zuerst, nämlich Mitte 1900, gezeigt⁴⁾, daß man aus diesem Blei Polonium und

¹⁾ Diese Berichte **36**, 2369 [1903]. ²⁾ Diese Berichte **35**, 3611 [1902].

³⁾ Diese Berichte **35**, 102 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte **33**, 1667 [1900]. Siehe auch die folgenden Abhandlungen über Polonium.

zwar $\alpha + \beta$ -Strahlen gebendes (also Radium E und Radium F) vorteilhaft gewinnen kann, sei es, daß man das Chlorblei in Wasser löst und den unlöslichen Rückstand verwendet, sei es, daß man das Chlorblei mit Salzsäure extrahiert. Mir haben sich diese beiden Methoden immer als beste bewährt, besonders, wenn man die Erfahrung mit berücksichtigt, daß das Polonium mit dem Barium-Radium-Bleisulfat größtenteils mitgerissen wird.

Anfang 1907 standen mir ca. 40 kg von diesem Chlorblei zur Verfügung. Der Poloniumgehalt mußte ein beträchtlicher sein, weil eine zu metallischem Blei mittels Kohle reduzierte Probe schon das Scintillieren des Zinksulfidschirmes bewirkte. Radium, in Spuren im Chlorblei noch vorhanden, war nicht in den Regulus mit übergegangen, wie Elster und Geitel nachgewiesen haben¹⁾.

Die Verarbeitung des Produktes war nach etwa 2 Monaten beendet. Das Chlorblei hatte man zunächst in Wasser gelöst, von der geringen Menge Unlöslichem befreit und mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt, um Radium möglichst zu entfernen²⁾. Die Bleilösung wurde dann mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit einem beträchtlichen Überschuß von reiner, konzentrierter Salzsäure digeriert und die saure Lauge vom Chlorblei abgetrennt. Das in feiner Form abgeschiedene Chlorblei wurde noch 4—5-mal derselben Extraktion mit reiner Salzsäure unterworfen. Sämtliche salzsauren Laugen wurden einzeln eingengt und nach Entfernung des noch auskristallisierten Chlorbleies weiter konzentriert. .

Schwefelwasserstoff fällte aus den ersten Extrakten einige Gramm eines Gemisches aus Arsen, Blei, Wismut, Kupfer und Spuren Quecksilber. Die späteren Extrakte gaben immer weniger Fällung, die fast nur noch aus Kupfer bestand³⁾. Nach Extraktion der Sulfide mit Schwefelammonium wurde durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure einerseits Blei-Wismut-Sulfid umgesetzt und letzteres als Oxychlorid gefällt, andererseits das Kupfer fast rein als unzersetztes Sulfid gewonnen.

Es zeigte sich, daß unter den obwaltenden Verhältnissen sehr wenig Polonium (dagegen viel Radium E) in das Wismut übergeht, vielmehr sehr rein beim Kupfersulfid zurückbleibt. Wird das Kupfersulfid durch Salpetersäure zersetzt und die Lösung mit Ammoniak übersättigt, so fällt das Polonium in Form spärlicher, kaum sichtbarer, weißer

¹⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **7**, 841 [1906].

²⁾ Aus diesem Niederschlag wurde getrennt für sich das Polonium gewonnen.

³⁾ Der Radiumgehalt der beiden letzten Extrakte war nur noch ein verschwindender.

Flocken aus, die auf einem Filterchen gesammelt und getrocknet einen dünnen, gelblichgrauen Überzug hinterlassen.

2. Verhalten des Poloniums.

Der neue Niederschlag übertrifft an Wirkung die bisher erhaltenen Poloniumüberzüge auf Metallen. Besonders auffallend ist neben der glänzenden Phosphoreszenz am Zinksulfid-Schirm die starke Ozonisierung der Luft, verbunden mit einem Leuchten derselben. Dies beweist schon genügend die große Reinheit des Präparates, da anderenfalls die α -Partikel nicht in dem Maße austreten können. Die dem Niederschlag anliegende Papierschicht ist in wenigen Tagen derart zersetzt, daß man den Überzug leicht mit einem Messer abnehmen kann. Mit 2—3 Tropfen Salzsäure entsteht eine gelbbraune Lösung, ähnlich dem Platinchlorid, die durch Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. Salpetersäure oder Wasserstoffsperoxyd, farblos wird. Ich habe diese Färbung stark poloniumhaltiger Lösungen in Salzsäure stets bemerkt, und sie als Anzeichen für das Vorliegen eines guten Präparates erkannt. Eine Angabe darüber habe ich früher nicht gemacht, weil das Polonium selbst die Färbung nicht bedingen konnte, denn sie mußte dann beim Eintauchen von metallischem Wismut in die Lösung mit der Fortnahme des Poloniums verschwinden. Mein Verdacht auf mitgerissene Spuren von Vanadin und Eisen konnte bei der Schwierigkeit der Prüfung solch minimaler kostbarer Substanzmengen nicht absolut beseitigt werden, doch ist besonders bei den neuen Präparaten eine derart starke Verunreinigung nach Art der Darstellung nicht wahrscheinlich. Ich bin vielmehr jetzt der Ansicht, daß die Färbung mit Radium D in Beziehung stehen kann, das allem Anschein nach mit in genanntem Poloniumpräparat enthalten ist. Dafür spricht die Tatsache, daß nach Aktivierung eines Wismutbleches noch 4 Kupferbleche nach einander in Pausen von etwa 1 Monat in derselben Lösung stark aktiv präpariert worden waren. Freilich hätte dann das Zwischenprodukt Radium E eine erhebliche β -Strahlung der Lösung verursachen müssen, doch war am Röntgenschirm nichts davon zu erkennen.

Das erwähnte Wismutblech lief in der Lösung braun oder blau an, genau wie Stahl beim Anlassen; es wurde von Stark und Giesel für physikalische Untersuchungen benutzt¹⁾. Der Belag war doppelseitig, 2 cm lang, 4 mm breit, und erzeugte, zwischen zwei verbundene Metallplatten von 3.5 cm Länge und 2 cm Breite mit gegenseitigem Abstände von 2.2 cm gebracht, bei 440 Volt Spannungsdifferenz einen Strom $1.3 \cdot 10^{-6}$ Ampere.

¹⁾ Ztschr. f. physik. Chem. 8, 580 [1907].

Auf den (polierten) Kupferblechen trat, außer Korrosion, nur ein so leichter, grauweißer Anflug ein, daß die Kupferfarbe kaum beeinflußt wurde. Platin wurde absolut nicht verändert, obgleich es ebenfalls intensive Wirkung zeigte.

Beziehungen zum Tellur konnten auch diesmal nicht aufgefunden werden.

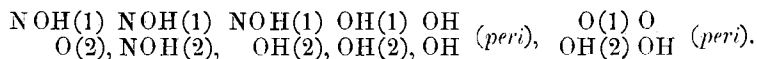
Helium in 2 Jahre alten, mit Polonium beschickten Vakuumröhren nachzuweisen, gelang nicht.

199. A. Werner: Zur Theorie der Beizenfarbstoffe.

(Experiment. z. T. gemeinschaftlich mit E. Thomann.)

(Eingegangen am 11. März 1908, mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Binz.)

Über die Bedingungen, die an die Konstitution eines Stoffes zu stellen sind, wenn ihm die Eigenschaft zukommen soll, mit Metalloxyden beständige, auf der Faser haftende, salzartige Verbindungen zu bilden, d. h. beizenziehend zu sein, sind verschiedene Regeln aufgestellt worden, die bis jetzt noch in keinen theoretischen Zusammenhang gebracht werden konnten. Die erste Regel dieser Art ist von C. Liebermann und St. v. Kostanecki¹⁾ formuliert worden und bezieht sich auf die Konstitution der beizenziehenden Oxyanthrachinone. Die Regel sagt aus, daß nur diejenigen Oxyanthrachinone Beizenfarbstoffe sind, welche zwei orthoständige Hydroxylgruppen enthalten. Es ist ferner das Verdienst von v. Kostanecki²⁾ gezeigt zu haben, daß auch Kombinationen anderer Atomgruppen beizenziehende Eigenschaften vermitteln. Für diese Kombinationen hat er die Bezeichnung »tinktogene Gruppen« eingeführt und die folgenden als solche erkannt:



Ferner haben R. Möhlau und F. Steimig³⁾ für hydroxylhaltige beizenziehende Farbstoffe folgende allgemeine Regel aufgestellt: Wenn in einer hydroxylierten, aromatischen Verbindung eine Hydroxylgruppe in benachbarter (*o*- oder *peri*-Stellung) zum Chromophor sich befindet, so ist die Verbindung ein Beizenfarbstoff. Außerdem hat man erkannt, daß auch Farbstoffe mit *o*-Stellung von Hydroxyl und Carboxyl, und in

¹⁾ Ann. d. Chem. **210**, 245 [1887].

²⁾ Diese Berichte **20**, 3146 [1887]; **22**, 1347 [1889].

³⁾ Ztschr. f. Farben und Textilchem. **3**, 358 [1904].