

Die Tatsache, daß in allen diesen Fällen die Reaktion nach dem einfachen Schema II. Ordnung verläuft, scheint mir theoretisch vollständig im Einklang mit den Ansichten von Hantzsch zu sein, nach welchen die Umwandlung leitende Base \longrightarrow nicht leitende Base mit einer weitgehenden Änderung der Konfiguration verbunden ist.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß in allen, bisher untersuchten Fällen von Umlagerung gut leitender Basen in nicht leitende Formen die Geschwindigkeitsgleichung II. Ordnung gültig ist.

420. E. Ebler: Über Versuche zur Darstellung des metallischen Radiums.

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Da leider keine Aussicht besteht, daß ich in absehbarer Zeit in den Besitz der für die endgültige Durchführung der weiter unten beschriebenen Versuche notwendigen Quantitäten reinen Radiumsalzes gelange, sei es mir gestattet, über einige — aus Materialmangel mit einem sehr unreinen Präparat ausgeführte und daher unvollständige — Versuche zur Darstellung metallischen Radiums kurz zu berichten, da sie mir doch zu beweisen scheinen, daß das elementare Radium ohne irgend welche Einbuße seiner radioaktiven Eigenschaften ein ebenso vollkommenes Analogon zum metallischen Barium darstellt, wie die bis jetzt beschriebenen Radiumsalze Analoga zu den entsprechenden Bariumsalzen sind.

Diese Feststellung erscheint mir gerade vom chemischen Standpunkt aus nicht unwesentlich, da immer wieder die Möglichkeit in Betracht gezogen wurde, Radium sei kein Element, sondern ein — vielleicht Helium enthaltendes — verhältnismäßig beständiges, in langsamer, aber stetiger Zersetzung befindliches Radikal, dessen Salze zu den Salzen der Erdalkalimetalle ähnliche Analogien zeigten, wie sie bei den Salzen des Ammoniums und den Salzen der Alkalimetalle bestehen.

Die ersten Versuche, das Radium in metallischem Zustande zu gewinnen, stellte A. Coehn¹⁾ durch Elektrolyse methylalkoholischer Lösungen von Radiumbromid an, wobei unter Verwendung von Quecksilberkathoden bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit ein blankes, stark radioaktives Radiumamalgam erhalten wurde, das sich in Bezug auf seine Radioaktivität ebenso verhielt wie Radiumsalze. Die hieran

¹⁾ Diese Berichte **37**, 811 [1904].

sich anschließenden Versuche¹⁾, aus dem Amalgam das Quecksilber zu entfernen, hatten seinerzeit kein bestimmtes Resultat ergeben. Zur Widerlegung der (übrigens recht unwahrscheinlichen) Annahme, das Radium sei kein Element, sondern ein Radikal, genügt nicht die Darstellung eines Amalgams, denn das vermutete zusammengesetzte Radikal könnte, ähnlich wie es beim Ammonium der Fall ist, als solches mit dem Quecksilber unter Amalgambildung zusammentreten.

Daß die soeben erwähnte Guntzsche²⁾ Methode zur Darstellung der Erdalkalimetalle, die auf der trocknen Destillation der entsprechenden Amalgame im Vakuum beruht, beim Radium Aussicht auf Erfolg habe, deutete O. Brill³⁾ im Jahre 1909 auf der Salzburger Naturforscherversammlung an. Diese Methode liefert jedoch beim Barium und Strontium keine guten Ausbeuten und beansprucht verhältnismäßig viel Ausgangsmaterial, welcher Umstand bei der Kostbarkeit der Radiumsalze sehr schwerwiegend ist⁴⁾.

Ich halte deshalb die im Folgenden beschriebene Methode für empfehlenswerter, weil sie sich mit außerordentlich kleinen Substanzmengen und ohne komplizierte Apparatur in einem Schmelzpunktröhrchen ausführen läßt, und weil das Zwischenprodukt, das Radiumazid, $Ra(N_3)_2$ (im Gegensatz zu den an der Luft sehr unbeständigen Erdalkali amalgamen) ein ziemlich beständiger, krystallisierender und daher gut in sehr kleinen Mengen zu handhabender Stoff zu sein scheint. Die Methode beruht auf der langsamen Zersetzung des Radiumazides, $Ra(N_3)_2$, durch Erwärmen, wobei glatter Zerfall in Metall und Stickstoff statthat, ist also völlig analog der

¹⁾ A. Coehn, loc. cit. S. 816.

²⁾ M. Guntz, Sur la préparation du baryum. Bulletin de la Soc. chim. [3] 29, 438 [1903]. Compt. rend. 133, 1872 [1901]. Internat. Congr. f. angew. Chemie, Berlin 1903.

³⁾ Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. 81. Versammlung zu Salzburg, I. Teil S. 132 [1909].

⁴⁾ Nach neuesten Berichten der Tageszeitungen ist es S. Curie in allerletzter Zeit gelungen, nach der Guntzschen Methode metallisches Radium herzustellen.

Nachtrag bei der Korrektur. Die vorliegende Mitteilung ist vom Verfasser am 11. September abgesandt, aber — entsprechend den Bestimmungen der redaktionellen Geschäftsordnung — von der Redaktion mit dem Einlaufdatum »1. Oktober« versehen worden, da in der Zeit zwischen dem 15. August und 1. Oktober das Bureau der Redaktion geschlossen ist und eine Registrierung der einlaufenden Abhandlungen in dieser Zeit nicht erfolgt. Inzwischen haben Curie und Debierne in den Comptes rendus (151, 523 [1910]) und in der Chemiker-Zeitung (84, 969 [1910]) ihre Versuche beschrieben.

von Th. Curtius und J. Rissom¹⁾ beschriebenen Zersetzung der Azide des Calciums, Strontiums und Bariums.

Zunächst suchte ich festzustellen, daß Bariumazid von Radiumstrahlen nicht zersetzt wird; denn wenn dies der Fall wäre, hätte die Darstellung des Radiumazides geringe Aussicht auf Gelingen. Zu dem Zwecke setzte ich etwa 1 mg reines, wasserfreies Bariumazid während eines Monats den Strahlen des Radiums aus. Dies geschah in der Weise, daß ein auf der Mikrowage gewogener Krystall Bariumazid in etwa $\frac{1}{2}$ mm Entfernung senkrecht über einem offenen Radiumpräparat befestigt wurde, so daß die Radiumstrahlen kein Hindernis zu durchdringen hatten. Über dem in einem Glasschälchen befindlichen Radiumbromidpräparat (s. Fig. 1) war eine Glimmerplatte angebracht, die gerade über dem Radiumpräparat mit einer Öffnung versehen war, auf deren Ränder der Bariumazidkrystall so aufgelegt wurde, daß er von unten den Strahlen des Radiums direkt ausgesetzt war. Das Ganze befand sich im Vakuum über Schwefelsäure.



Fig. 1.

Als bestrahlendes Radiumpräparat verwandte ich 0.02 g Radium-Bariumbromid, dessen Gehalt nach der Methode von Eve²⁾ durch Vergleich der Stärke der γ -Strahlung der im Gleichgewicht befindlichen Menge Radium C mit der γ -Strahlung eines Radiumpräparates von bekanntem Gehalte unter den gleichen Bedingungen sich zu 2.5 % RaBr_2 ermittelte.

Unter diesen Bedingungen konnte ich feststellen, daß das Bariumazid nach 4-wöchentlicher Exposition weder sein Gewicht, noch seinen Azidgehalt geändert hatte. Nach der Exposition wurde der Krystall in Wasser gelöst und die Lösung mit $\frac{1}{100}$ -n. Silbernitrat ohne Zusatz eines Indicators (nach Gay-Lussac) titriert (vermittels einer engen Bürette, die $\frac{1}{100}$ ccm abzulesen gestattet):

angew. $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$: 0.00112 g (= 32.2 Skalenteile auf der Mikrowage),
 verbr. $\frac{1}{100}$ -n. AgNO_3 : 1.00 ccm,
 dies entspricht: 0.00111 g $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$.

Das Bariumazid war durch Neutralisation von Barytwasser mit wäßriger Stickstoffwasserstoffsäure, Eindampfen der Lösung und Trocknen der ausgeschiedenen Krystalle über Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz hergestellt worden und hatte sich als

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 58, 285 [1898].

²⁾ Le Radium 3, 225 [1906].

reines wasserfreies Bariumazid, $Ba(N_3)_2$, erwiesen. Von der erhaltenen Menge war ein besonders schöner Krystall für den Bestrahlungsversuch ausgesucht worden¹⁾.

Diese Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß sich auch ein Radium-Bariumazid mit mehreren Prozenten Radiumazid-Gehalt würde darstellen lassen²⁾.

Zunächst wurde das oben erwähnte ca. 2.5-prozentige Radium-Bariumbromid einige Male umkrystallisiert, wodurch etwa 1 mg (28.5 Skalenteile auf der Mikrowage) eines bedeutend stärker aktiven Bromides gewonnen wurde, das nach der Methode von Eve³⁾ vermittels der γ -Strahlung des Radium C im Gleichgewicht bestimmt, etwa 9% Radiumbromid enthielt. Dieses Präparat wurde in Wasser aufgelöst und aus der Lösung vermittels Ammoniumcarbonat in gelinder Wärme das Carbonat gefällt. Der geringe Niederschlag wurde auf der von F. Emich und J. Donau⁴⁾ beschriebenen Mikrofiltrier-Vorrichtung tropfenweise abfiltriert, ausgewaschen und noch feucht in der gerade ausreichenden Menge verdünnter, reiner, wäßriger Stickstoffwasserstoffsäure aufgelöst. Die Lösung wurde tropfenweise in einem Wäge-Schälchen der Mikrowage im Vakuum über Schwefelsäure und Kali bei Zimmertemperatur eindunsten gelassen, wobei etwa 0.6 mg (= 18.6 Skalenteile auf der Mikrowage) einer weißen krystallisierten Masse des Azides hinterblieb, die im Verlaufe von 8 Tagen weder ihr Gewicht noch ihre Aktivität im Vakuum über Schwefelsäure änderte.

¹⁾ Ich kann natürlich auf Grund dieses Versuches nicht behaupten, daß Radiumstrahlen überhaupt nicht zersetzend auf Bariumazid einwirken. Es erscheint mir aber wenig wahrscheinlich, daß stärkere Präparate sich wesentlich anders verhalten als das von mir angewandte, recht schwache Präparat, weil das Bariumsalz seinen Azidgehalt fast völlig bewahrt hat während der doch recht langen Bestrahlungsdauer. Nur Versuche mit stärkeren Präparaten können diese Frage definitiv entscheiden.

²⁾ Ob höher prozentige Radiumazide als die von mir dargestellten etwa 8–10-prozentigen ebenfalls beständig sind, muß ein Versuch mit reinerem Ausgangsmaterial entscheiden. Aus der von W. Ramsay und O. Brill (Mitteilungen der Radiumkommission der Kaiserl. Akademie d. Wissensch. in Wien. [IV] 117, Abt. 2a. Juli 1908) beobachteten hydrolytischen Selbstzersetzung des reinen Radiumbromides erscheint eine Beständigkeit bei Gegenwart von Wasser wenig wahrscheinlich. Sicher spielt der Wassergehalt hierbei eine wesentliche Rolle.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 30, 745 [1909].

Für diese und auch die sonstigen Aktivitätsbestimmungen wurde das Salz in eine Schachtel aus Blei gebracht, wie sie Fig. 2 zeigt,

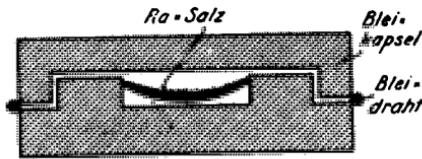


Fig. 2.

deren Dimensionen so gewählt waren, daß das Präparat allseitig von etwa 1 cm Blei umgeben war. Dadurch gelangt nur die γ -Strahlung des Radium C zur Messung. Nach jeweiliger Beschickung der Bleischachtel wurde ein um die äußere Fuge gelegter Bleidraht mit einer kleinen Stichflamme an die Schachtel angeschmolzen, so daß ein vollständig hermetischer Verschuß erzielt wurde.

Die so beschickte Kapsel kam in eine kleine Rutherfordsche¹⁾ Ionisierungskammer, die ihrerseits in der üblichen Weise mit einem empfindlichen Wulfschen²⁾ Quarzfaden-Elektrometer verbunden wurde, zur Messung des unter der Einwirkung der γ -Strahlung des Radiums C zustande kommenden Sättigungsstromes.

Die im Verlaufe von einer Woche gemessenen Sättigungsstromstärken betragen:

$$2.1 \times 10^{-10}, 2.0 \times 10^{-10}, 1.9 \times 10^{-10}, 2.1 \times 10^{-10}, \\ 2.1 \times 10^{-10}, 2.1 \times 10^{-10}, 1.9 \times 10^{-10} \text{ Amp.}$$

Die Gewichte der im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrten Substanz in Skalenteilen der Mikrowage betragen während einer Woche:

$$18.7, 18.7, 18.4, 18.9, 18.4, 18.4 \text{ Skalenteile.}$$

Die Substanz wurde nun möglichst vollständig in eine einseitig offene enge Glascapillare (Schmelzpunktröhrchen) gebracht, zunächst darin im Vakuum über Schwefelsäure und Kali längere Zeit getrocknet und nun in einem kleinen, eigens für diesen Zweck konstruierten Sandbade ganz allmählich auf 180—250° erhitzt und während einiger Stunden auf dieser Temperatur gelassen. Dabei befindet sich das Schmelzpunktröhrchen in einem weiteren Glasrohr, das vor und während des Erhitzens mit der Quecksilberpumpe evakuiert wurde. Dabei schied sich im Verlaufe einiger Stunden ein glänzender Metallspiegel ab. Der Metallspiegel wurde an beiden Seiten vor der Stichflamme abgeschmolzen und in den vorhin beschriebenen Bleiapparat

¹⁾ E. Rutherford, Die Radioaktivität. (Deutsche Ausgabe [1907], S. 100, Fig. 17).

²⁾ Physikal. Ztschr. 8, 246, 527, 780 [1907]; 10, 251 [1909].

gebracht. Die im Verlaufe mehrerer Tage gemessenen Sättigungsstromstärken betragen:

1.5×10^{-10} , 1.4×10^{-10} , 1.6×10^{-10} , 1.5×10^{-10} , 1.4×10^{-10} Amp.

Es war also der größte Teil des Radiums (etwa 73 %) mit dem Barium gemischt in den metallischen Zustand übergegangen, und bewahrte auch in diesem seine radioaktiven Eigenschaften.

Nun wurde das Röhrchen vorsichtig in einem Achatmörser zerdrückt und die Scherben zuerst mit wenig Wasser und dann mit etwas verdünnter Salzsäure extrahiert, die gesammelten Extrakte in einem kleinen Schälchen vorsichtig eingedunstet und nun die rückständige Chloridmasse abermals in dem Kondensator gemessen. Die gemessenen Sättigungsströme betragen:

1.3×10^{-10} , 1.4×10^{-10} , 1.4×10^{-10} , 1.4×10^{-10} Amp.

Durch diese Versuche scheint mir der experimentelle Nachweis erbracht zu sein, daß auch das elementare Radium ohne Einbuße seiner radioaktiven Eigenschaften als vollkommenes Analogon des metallischen Bariums existenzfähig ist.

Für die Fachgenossen, die im Besitze größerer Mengen reinen Radiumsalzes diese Versuche zur Herstellung reinen, bariumfreien, metallischen Radiums wiederholen wollen, will ich noch erwähnen, daß die Zersetzung des Azides in der Wärme nur dann ohne Zerspritzung und unter Abscheidung eines Metallspiegels verläuft, wenn man für langsames und lange andauerndes Erwärmen und vor allen Dingen für völligen Ausschluß von jeglichen Spuren von Feuchtigkeit Sorge trägt. Sonst bilden sich unter Verspritzen schwarze, nicht metallisch aussehende Produkte, die offenbar Nitrid enthalten, denn sie riechen beim Übergießen mit Wasser nach Ammoniak. Die lufttrocknen Azide selbst muß man aus demselben Grunde vor der Verwendung im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Die Nitridbildung, die offenbar beim Radium ausgesprochener ist, als beim Barium, läßt sich nur bei Anwendung großer Sorgfalt vermeiden.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.