

**45. Otto Hahn und Johannes Heidenhain:
Über hochemanierende Radium-Präparate.**

(Eingegangen am 24. Dezember 1925.)

In einer Reihe von Arbeiten hat der eine von uns über eine Methode berichtet, nach der es gelingt, aus dem Emanierungsvermögen oberflächenreicher Niederschläge sich ein Urteil über deren Oberflächenausbildung und -änderung unter verschiedenen Bedingungen der Herstellung und Aufbewahrung zu bilden¹⁾.

Das Prinzip dieser „Emanierungsmethode“ besteht darin, daß man der zu untersuchenden Substanz vor ihrer Ausfällung ein eine Emanation lieferndes Radioelement in kleiner Menge zusetzt und beide Stoffe gemeinsam ausfällt.

Handelt es sich um die mit Ammoniak oder Alkali fällbaren oberflächenreichen Hydroxyde der Metalle, dann ist Radiothor als Zusatzsubstanz am geeignetsten. Das Radioelement wird bei der gemeinsamen Ausfällung in die anfangs amorphen Hydroxyd-Niederschläge gleichmäßig verteilt, und es hängt nun von der Oberflächenausbildung des betreffenden Niederschlags ab, zu welchem Prozentsatz die aus dem Radiothor gebildete Emanation aus dem Präparat entweicht. Dabei ist die Voraussetzung gemacht, daß derartige Präparate — im starken Gegensatz zur aktiven Kohle — die Emanation nicht adsorbieren. Daß diese Annahme unter den gewöhnlichen Bedingungen der Aufbewahrung solcher Präparate zutrifft, wurde in einer besonderen Untersuchung festgestellt²⁾. Nur bei starkem Trocknen tritt eine merkliche Adsorption der Emanation ein, die aber durch geringe Mengen von Feuchtigkeit schnell wieder rückgängig gemacht wird³⁾.

Bei großer innerer Oberfläche (Schwammstruktur) ist das Emanierungsvermögen groß, bei kleiner Oberfläche (Krystallen) ist es klein. Das Emanierungsvermögen ist dabei definiert als das Verhältnis der bei Zimmertemperatur aus der Substanz herausdiffundierenden Emanationsmenge zu der Gesamtmenge der von dem Radioelement gebildeten.

Die Versuche haben ergeben, daß mit Radiothor versetztes Eisenhydroxyd, unter geeigneten Bedingungen der Herstellung und in nicht zu dicken Schichten gemessen, ein Emanierungsvermögen von 80—85% aufweist. Wenn man bedenkt, daß die Halbwertszeit der Thor-Emanation nur 54 Sekunden beträgt, so beweist dies die ungeheure Oberflächenentwicklung des untersuchten Präparates. In der Tat ist die innere Oberfläche solcher Präparate etwa 1 Million mal größer als die äußere sichtbare Oberfläche.

Sehr viel kleiner ist die Oberfläche der grob krystallisierten Carbonate oder Sulfate, und dies ist der Grund dafür, warum die üblichen Radiumsalze des Handels ihre Emanation nur zu einem sehr kleinen Prozentsatz nach außen entweichen lassen, im Gegensatz zu Thorium- und Aktinium-Präparaten, die meist in Form oberflächenreicher Hydroxyde Verwendung finden.

¹⁾ O. Hahn, A. 440, 121 [1924]; Naturw. 12, 1140 [1924].

²⁾ Dissertation von B. Kerschke, Berlin 1924.

³⁾ Unveröffentlichte Versuche von Hrn. Dr. M. Biltz im Laboratorium des einen von uns.

Da die Emanationen bzw. die aus ihnen entstehenden aktiven Niederschläge eine weitgehende medizinische und rein wissenschaftliche Verwendung finden — es sei hier auf die Emanations-Therapie, Atomzertrümmerung, Indicatormethode hingewiesen — ist natürlich auch die möglichst einfache Gewinnung von Radium-Emanation eine Frage von allgemeinerem Interesse. Bisher wird die Radium-Emanation immer dadurch gewonnen, daß man sie aus Radiumsalz-Lösungen durch Auskochen, Durchblasen von Luft oder dergl., mit viel Luft und mancherlei fremden Gasen verdünnt, von ihrer Muttersubstanz abtrennt. Dabei hat sich häufig der Mißstand ergeben, daß aus der Radiumlösung, wenn sie nicht unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln hergestellt wurde, im Laufe der Zeit ein größerer oder geringerer Teil des Radiums als unlöslicher Niederschlag ausfällt, der dann für die Emanationsherstellung ausscheidet. Soll die aus Lösungen gewonnene Emanation in hochkonzentrierter Form gewonnen werden, so bedarf es eines komplizierten Reinigungsprozesses, der kostspielige Pumpensysteme, experimentelles Geschick und viel Erfahrung erfordert⁴⁾.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war der, Radium-Präparate zu gewinnen, die, ähnlich wie Thorium- und Aktinium-Präparate, ihre Emanation im lufttrocknen Zustande entweichen lassen, die also durch ein hohes Emanierungsvermögen ausgezeichnet sind.

Schon vor Jahren hat sich Herchfinkel im Curieschen Institut mit diesem Problem befaßt⁵⁾. Er fügte vor dem Ausfällen gewisser schwerlöslicher Hydroxyde oder Salze Radiumsalze in kleiner Menge der Lösung zu, die dann beim Ausfällen der betreffenden Verbindung mehr oder weniger quantitativ mitgefällt oder adsorbiert wurden. Die Tabelle zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 1.

Verbindung	Emanierungs- Vermögen (%)	Filtrat der Gesamt- aktivität (%)
Eisenhydroxyd	29	7.8
Uranhydroxyd	20	1.8
Bariumhydroxyd	3.5	36.0
Didymfluorid	20	inaktiv
Bariumfluorid	5	inaktiv
Eisenchromat	34	2.1
Bariumchromat	4.5	inaktiv
Bleisulfat	3.3	inaktiv
Bariumsulfat	2.8	inaktiv

Der höchste, für das Emanierungsvermögen erhaltene Wert betrug also 34% (Eisenchromat). Im Vergleich zu den üblichen Radiumsalzen ist dieser Wert beträchtlich, für praktische Zwecke aber viel zu niedrig.

Die Erfahrungen, die in der Zwischenzeit an hochemanierenden Thor-Präparaten gesammelt waren, ließen uns hoffen, zu wesentlich besseren Resultaten zu gelangen; am nächstliegenden war es, die zu verwendenden

⁴⁾ siehe hierüber die Lehrbücher der Radioaktivität.

⁵⁾ H. Herchfinkel, C. r. **149**, 275 [1909].

Radiumsalze direkt in oberflächenreicher Form darzustellen. Dieser Weg erwies sich aber nicht als gangbar. Zwar gelingt es ohne Schwierigkeit, das sehr schwer lösliche Radiumsulfat in oberflächenreicher Form im kolloiden Zustande herzustellen⁶⁾; auch sind im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Radiumsulfat derartige kolloide Salze durch ein hohes Emanierungsvermögen ausgezeichnet. Aber die Haltbarkeit solcher Präparate ist äußerst beschränkt. In kürzester Zeit lagern sich die kolloiden Teilchen zu größeren Krystallen zusammen, die Präparate altern, das Emanierungsvermögen läßt nach und fällt schnell auf einen kleinen Wert herab. Aussichtsreicher war daher ein anderer Weg: die Radiumsalze in solchen oberflächenreichen Niederschlägen einzubetten, die ihre große Oberfläche unter den gewöhnlichen Bedingungen der Aufbewahrung möglichst lange beibehalten. Ist die Menge der inaktiven Trägersubstanz groß gegenüber der Menge des Radiumsalzes, so werden die einzelnen Radiumteilchen voneinander getrennt, ein Krystallwachstum kann nicht eintreten, das Radiumsalz hat sozusagen die Schwammstruktur des Gels angenommen. Aus dessen zahllosen Poren und Capillaren muß also die Emanation genau so nach außen entweichen wie im Falle der oben genannten Thor-Präparate.

Bevor auf die eigentlichen Versuche eingegangen wird, sollen ganz kurz die Methoden der Messung angegeben werden. Immer handelt es sich darum, den Betrag der freiwillig aus dem Präparat nach außen diffundierenden Emanationsmenge zu der Gesamtmenge zu bestimmen.

Der direkteste Weg ist dabei die Messung der Emanation selbst im Emanations-Elektroskop. Das Präparat wird in ein geräumiges U-Rohr eingeschlossen und nach einer definierten Zeit die in dem U-Rohr befindliche Emanationsmenge ins Elektroskop übergeführt. Man erhält den aus der festen Substanz herausdiffundierten Anteil. Die Gesamtmenge erhält man nach dem Auflösen des Präparats, Aufbewahrung der Lösung im verschlossenen Gefäß während einer definierten Zeit und Überführung ins Elektroskop. Handelt es sich um Serienversuche, etwa Prüfung des Einflusses der Aufbewahrungsdauer, der Trocknung und anderes, so empfiehlt es sich, eine größere Reihe von Präparaten herzustellen und diese unter den verschiedenen Bedingungen der Reihe nach allmählich zu verarbeiten; oder aber, man stellt sich mit der gleichen Radium-Menge einige Standard-Präparate in gelöster Form her und vergleicht diese von Zeit zu Zeit mit den trocken. Die Lösungen ergeben die Gesamtmengen, die trocknen Präparate das zu bestimmende Emanierungsvermögen direkt in Prozenten der Gesamtmenge.

Ein Vorteil dieser Methode ist der, daß nur minimale Radium-Mengen dazu erforderlich sind, Mengen von 10^{-9} bis 10^{-10} g Ra, deren materieller Wert praktisch gleich Null ist.

Einfacher noch als die Bestimmung der Emanation selbst ist die Bestimmung der γ -Strahlen des aktiven Niederschlags. Hierzu sind allerdings Präparate von $^{226}_{88}\text{Ra}$ — $^{226}_{88}\text{Ra}$ mg Ra erforderlich. Man kann dann an ein und demselben Präparat beliebig viele Bestimmungen vornehmen und braucht kein geeichtes Standard-Präparat. Das einige Wochen alte Präparat wird in ein Wägegglas eingeschlossen und unmittelbar nach dem Einschließen die γ -Aktivität gemessen. Man erhält den Anteil der Emanation $A_{\text{Präp}}$, der in dem Präparat zurückgehalten wurde. Die vorher in die Luft diffundierte Emanation sammelt sich jetzt in dem Wägegglas an; die γ -Aktivität steigt an, und die nach einer definierten Zeit gemessene Aktivität ergibt dann, unter Berücksichtigung der Nachbildungsgeschwindigkeit der Emanation, die Gesamt- γ -Aktivität A_{Ges} .

Das Emanationsvermögen in Prozenten ist dann gleich $100 \left(1 - \frac{A_{\text{Präp}}}{A_{\text{Ges}}}\right)$.

⁶⁾ C. Neuberg und E. Neimann, Bio. Z. 1, 166 [1906].

Versuche mit Lanthanfluorid.

Die Wahl der oberflächen-reichen Träger hatte so zu geschehen, daß bei der Fällung der Trägersubstanz auch das Radium nach Möglichkeit quantitativ ausgefällt wurde. Als solche Trägersubstanzen böten sich vor allem die Fluoride des Lanthans, der seltenen Erden und des Thoriums dar. Besonders das aus essigsaurer Lösung ausgefallte Lanthanfluorid ist nach R. J. Meyer eine äußerst schwer lösliche Substanz⁷⁾. Sie zeigt in typischer Weise die Eigenschaften kolloider, oberflächen-reicher Gele. Über die Löslichkeit des Radiumfluorides ist nichts genaues bekannt. Sicher ist es leichter löslich als das Bariumfluorid; denn in der Reihe der alkalischen Erden steigt die Löslichkeit in der Richtung CaF_2 , SrF_2 und BaF_2 stark an, wie folgende Zahlen zeigen:

Löslichkeit pro Liter Wasser bei 18°.		
CaF_2	SrF_2	BaF_2
16 mg	117 mg	1630 mg.

Immerhin war anzunehmen, daß bei der Fällung des Lanthans mittels HF das in der Ausgangslösung vorhandene Radium aus nicht zu verdünnten Lösungen mitgefällt wurde. Die Versuche haben diese Voraussetzung in weitestem Umfange bestätigt. Zur Verwendung gelangte eine Radium-Barium-Lösung, die pro ccm etwa 4×10^{-5} g Ba und 10^{-9} g Radium enthielt; der Lanthanacetat-Lösung entsprachen etwa 10 mg La pro ccm.

Für die einzelnen Versuche wurden die Menge und Konzentration der Flußsäure und die Konzentration der Lanthan-Radium-Lösung in weiten Grenzen variiert, um damit die Abhängigkeit des Emanierungsvermögens von den Fällungsbedingungen zu prüfen. Bei krystallisierenden Niederschlägen ist die Größe der ausfallenden Krystalle in starkem Maße von diesen Fällungsbedingungen abhängig, und mit der Größe der Krystalle hängt das Emanierungsvermögen der mitgefällten radioaktiven Substanz ab.

Die Fällungen geschähen durchweg bei Zimmertemperatur. Die ausgefallten, teilweise glasklaren Gele wurden durch de-Haensche Membranfilter filtriert und bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers ausgewaschen. Alle Filtrate wurden auf einen Gehalt an Radium geprüft. In allen Fällen war das Filtrat inaktiv, das Radium also auch in den Fällen quantitativ ausgefällt worden, wo man aus der Löslichkeit des Ba-Ra-Fluorides einen Teil des Radiums im Filtrat vermuten konnte. Es ist kein Zweifel, daß der oberflächen-reiche Lanthan-Niederschlag die Ursache für das quantitative Ausfällen des Radiums war⁸⁾.

In der Tabelle 2 sind die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse zusammengestellt. Die Messungen des Emanierungsvermögens geschähen an den lufttrockenen Präparaten nach 3, 6 und 12 Monaten. Die Gesamtmenge an Emanation wurde nach dem Aufschließen der Präparate mittels konzentrierter Schwefelsäure festgestellt.

⁷⁾ R. J. Meyer und W. Schulz, Z. Ang. 38, 205 [1925].

⁸⁾ In einer demnächst erscheinenden Arbeit des einen von uns sollen die Ursachen, die der Gültigkeit der radioaktiven Fällungsregel zugrunde liegen, eingehend erörtert werden. Es genügt hier die Angabe, daß man durch entsprechende Wahl der Fällungsbedingungen beliebig viele Ausnahmen von dieser sogenannten Regel konstruieren kann. Die gesamten Erscheinungen der Fällung und Adsorption an Niederschlägen unterhalb des Löslichkeitsproduktes lassen sich durch einige allgemein gültige Gesetze restlos erklären.

Aus den „Bemerkungen bei der Herstellung“ sind die großen Unterschiede im äußeren Anblick und dem weiteren Verhalten der Gele je nach den Bedingungen ihrer Herstellung zu erkennen. Aber das Emanierungsvermögen stimmt für die verschiedenen Gele, wenn man gleich alte Präparate vergleicht, in bemerkenswerter Weise überein, zum mindesten läßt sich keinerlei Gang mit den Konzentrationsänderungen erkennen. Man konnte schon hieraus den Schluß ziehen, daß das Lanthanfluorid eine amorphe Substanz ist. In der Tat ergaben röntgenographische Aufnahmen der Präparate keinerlei Andeutung von Debye-Scherrer-Ringen⁹⁾.

Als wichtiges Ergebnis sehen wir also, daß die radiumhaltigen Lanthan-fluoride — im lufttrocknen Zustande harte bröckelige Massen — durch ein sehr hohes Emanierungsvermögen ausgezeichnet sind. Es beträgt — drei Monate nach ihrer Herstellung — im Mittel 68—69%. Vermutlich war der Wert unmittelbar nach der Herstellung noch erheblich höher (ein Präparat emanierete 1 Monat nach der Herstellung zu 73%), wie man aus dem weiteren Verhalten schließen kann. Die Präparate zeigen nämlich eine beträchtliche „Alterung“, ihr Emanierungsvermögen sinkt. Nach 6 Monaten ist der mittlere Wert nur noch 59—60%.

⁹⁾ Hrn. Dr. Mark vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie sind wir für die röntgenographische Aufnahme zu besonderem Dank verpflichtet.

Tabelle 2.

Ver- suchs- Nr.	Lan- than- acetat	Zusammensetzung in cem				Emanier-Vermögen (Monate nach Herstellung)			Beobachtungen bei der Herstellung	
		Stand- Lösg.	Wasser	Fluß- säure 40%/o	Wasser	3	6	12	Trübung	Trennung von Flüssigkeit und Niederschlag (gallerartig)
1	10	2	0	34	0	68.4	—	—	Glasklare steife Gallerte	Geschwindigkeit des Vorgangs nimmt ab. → Teilung der Wolken. → kurze Zeit → längere Zeit
2	10	2	0	20	0	69.5	59.1	57.7	Steifheit der Gallerte nimmt ab. Statt der Gallerte einzelne uniter schwimmende Wolken. Flüssigkeit bleibt an- fangs klar →	
3	10	2	0	10	0	—	59.3	—		
4	10	2	0	5	0	69.8	60.7	—		
5	10	2	0	2	0	67.8	62.3	—		
6	10	2	5	5	5	—	58.8	57.7		
7	10	2	10	5	10	64.8	63.8	—		
8	10	2	20	5	20	68.9	58.2	55.2		
9	10	2	50	5	50	59.3	—	—		
10	10	2	100	5	100	—	58.2	—		
11	10	2	200	5	200	—	58.6	—		
12	10	2	200	5	300	—	62.8	—		
13	10	2	400	5	400	70.2	55.8	55.0		

Niederschlag nicht
mehr gallertig, son-
dern weißlich und
körnig.

 bildet sich sehr langsam.
 bildet sich nicht.

nach 12 Monaten 56%. Zum Vergleich mit diesen schwach aktiven Fluoriden wurde auch eines hergestellt, das bei gleich viel Lanthan $\frac{1}{10}$ mg Radium als Fluorid enthielt. Das Emanierungsvermögen ergab sich nach 3, 6 und 12 Monaten bzw. zu 69,6, 65 und 63%. Die Messungen wurden nach der γ -Strahlenmethode vorgenommen.

Voraussetzung für das hohe Emanierungsvermögen der Präparate ist natürlich, daß die Menge des Lanthansalzes groß ist zur Radium-Menge. Denn das Lanthan soll ja das Verschmelzen des Radium-Barium-Fluorides zu größeren Krystallen verhindern.

Daß in der Tat ein steigender Barium-Gehalt die Emanierfähigkeit stark beeinträchtigt, zeigt die Tabelle 3. Hier wurden dem in der Tabelle 2 verwendeten Lösungsgemisch von Lanthanacetat und Ba-Ra-Chlorid steigende Mengen Bariumchlorid vor der Flußsäure-Fällung zugefügt.

Tabelle 3.

Versuchs- Nummer	Zusammensetzung in ccm				Emanierungs-Vermögen (Monate nach der Herstellung)		
	Lanthan- acetat	Stand- Lösung	Flußsäure 40%	Barium- chlorid*)	4	6	12
19	10	2	5	1.6	61.0	55.6	39.8
20(?)	10	2	5	3.24	64.0	57.0	54.6(?)
21	10	2	5	6.5	58.4	48.8	44.5
22	10	2	5	9.8	56.4	52.8	38.0
23	10	2	5	16.3	54.5	47.7	44.3
24	10	2	5	26.0	44.4	39.2	38.3

*) ausgedrückt als Bariumfluorid in Gewichtsprozenten Lanthanfluorid.

Die Zahlen der Tabelle 3 zeigen ein kontinuierliches Sinken des Emanierungsvermögens mit steigendem Barium-Gehalt. Wurde das Lanthan völlig fortgelassen, also reines Ba-Ra-Fluorid hergestellt, so war das Emanierungsvermögen noch geringer. Ein 4 Monate altes Präparat emanierte, unter den obigen Bedingungen aufbewahrt, nur noch zu 14,7%, über trockner Schwefelsäure sogar nur zu 5%.

Versuche mit Eisenhydroxyd.

Durch die Wahl des Lanthanfluorides als Träger für oberflächen-reiche Radium-Präparate war gegenüber früheren Versuchen, solche Präparate zu gewinnen, ein wesentlicher Fortschritt erzielt. Aber die Resultate sind doch nicht so, daß sie geeignet erscheinen, die übliche Methode zur Gewinnung der Radium-Emanation, die Herstellung aus Lösungen, zu übertreffen. Die Präparate altern zu schnell und müßten daher von Zeit zu Zeit regeneriert werden. Aber die Wiedergewinnung des Radiums in wasserlöslicher Form aus diesen unlöslichen Fluoriden ist recht umständlich. Das Fluorid muß zuerst durch Aufschließen mit Bisulfat in das Sulfat umgewandelt werden, das Sulfat durch Aufschließen mit Soda-Pottasche ins Carbonat, und dieses mittels HCl in das Chlorid.

Systematische Versuchsreihen mit anderen Erdfluoriden wurden daher nicht mehr durchgeführt. An Stelle der oberflächen-reichen Fluoride wurde vielmehr das Eisenhydroxyd gewählt, und zwar waren für diese Wahl vor allem zwei Gründe maßgebend. Die Versuche über radiothor-haltige Eisen-

Gele¹⁰⁾ haben gezeigt, daß das Eisenhydroxyd einesteils durch eine sehr große Oberflächen-Entwicklung ausgezeichnet ist, daß es andererseits diese Oberfläche ohne nennenswerte Alterung über Jahre hinaus behält. Ausgetrocknete Präparate, deren Emanierungsvermögen gesunken war, regenerierten dieses wieder in feuchter Luft; der Prozeß der Kryställchenvergrößerung scheint bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich langsam zu verlaufen.

Der zweite Grund für die Wahl des Eisenhydroxyds hängt mit dem ersten eng zusammen. Das oberflächen-reiche Eisenhydroxyd ist — unter gewissen leicht einzuhaltenden Bedingungen — durch ein besonders stark entwickeltes Adsorptionsvermögen ausgezeichnet. Nach den Erfahrungen mit dem Lanthanfluorid, an dem das ziemlich leicht lösliche Radiumfluorid immer quantitativ adsorbiert wurde, war zu schließen, daß schwer lösliche Radiumsalze, wenn sie mit einem Überschuß von Eisenhydroxyd gefällt wurden, auch immer quantitativ ausfielen, gleichgültig, ob das Löslichkeitsprodukt des Radiumsalzes erreicht war oder nicht.

Die ersten Fällungen geschahen mit der sehr verdünnten Barium-Radium-Lösung, die auch für die Lanthan-Fällungen benutzt worden war.

Beispielsweise wurden 2 ccm normale FeCl_3 -Lösung mit je 4 ccm der Radium-Standardlösung versetzt und das Gemisch bei Zimmertemperatur in Ammoniak gegossen, das mit 1 Tropfen verdünnter H_2SO_4 versetzt war. Zur Verwendung kamen je 2 ccm 5-n. Ammoniak. Zur Erprobung der besten Bedingungen wurde dieses entweder un- oder verdünnt verwendet, oder mit 20 oder schließlich mit 200 ccm Wasser verdünnt.

Der Niederschlag wurde durch häufiges Dekantieren und sehr gutes Auswaschen gereinigt. Die Messungen geschahen im Emanations-Elektroskop. Zur Feststellung der Gesamtmenge wurde der Niederschlag in konz. Bromwasserstoffsäure gelöst, die nicht nur das Hydroxyd, sondern auch die kleinen Mengen Bariumsulfat mit Leichtigkeit auflöst.

Das Ergebnis war über Erwarten gut, die Emanierfähigkeit betrug in allen Fällen 98—99%, die Alterung war viel geringer als beim Lanthanfluorid, die Ausfällung des Radiumsulfats quantitativ.

In einer neuen Versuchsserie wurde nun das Radium statt als Sulfat als Carbonat gefällt. Das zur Fällung benutzte Ammoniak wurde vor der Verwendung mit einer kleinen Menge Ammoniumcarbonat versetzt. Die Resultate waren genau die gleichen wie oben. Das Emanierungsvermögen der luft-trocknen Präparate betrug anfangs etwa 99%, das Filtrat der Eisen-Fällung war völlig inaktiv, die Fällung des ziemlich leicht löslichen Carbonats also quantitativ.

In allen hier beschriebenen Fällen war die Menge des barium-haltigen Radiumsalzes äußerst gering gegenüber der des Eisenhydroxyds. Für praktische Zwecke kommen aber viel stärkere Radium-Präparate in Frage; und es ließ sich von vornherein nicht sagen, ob die starke Strahlenwirkung des Radiums die große Oberflächen-Ausbildung des kolloiden Trägers nicht schnell, etwa im Sinne einer beschleunigten Krystallisation des Eisen-Gels, beeinflusst¹¹⁾.

Es mußten also sehr starke Präparate hergestellt und ihr Verhalten im Laufe der Zeit systematisch verfolgt werden.

¹⁰⁾ O. Hahn, A., l. c.

¹¹⁾ Daß ein solcher Krystallisationsprozeß in alternden Eisen-Solen statt hat, wurde unlängst auch nach der Röntgen-Methode nachgewiesen (F. Haber, Naturw. 13, 1007 [1925]).

Dargestellt wurden ein sulfat-haltiges und zwei carbonat-haltige Eisenhydroxyde, wobei die Menge des Trägers weitgehend variiert wurde.

Vers. Nr. 35: 300 mg $\text{FeCl}_3 + 0.2$ mg $(\text{BaRa})\text{Cl}_2$ wurden mit ammoniumsulfat-haltigem Ammoniak gefällt.

Vers. Nr. 37: 1.2 g kristallisiertes FeCl_3 mit 11.2 mg 80-proz. BaBr_2 wurden in 150 ccm H_2O gelöst und die Mischung unter beständigem Umrühren in 50 ccm 5-n. Ammoniak einfließen lassen, das 1 g Ammoniumcarbonat enthielt.

Vers. Nr. 38: 5.06 g kristallisiertes FeCl_3 mit 12.1 mg 80-proz. RaBr_2 in 150 ccm H_2O gelöst, die Mischung in 100 ccm 5-n. Ammoniak plus 1 g Ammoniumcarbonat einfließen lassen.

Die Niederschläge wurden häufig dekantiert, dann durch Membranfilter abfiltriert und gut ausgewaschen. Das Filtrat der Fällung 35 war inaktiv, die Aktivität des Filtrats von Nr. 37 betrug 0.2%, die des Filtrats von Nr. 38 0.07% von der des Niederschlags. Der Gebrauch der Membranfilter empfiehlt sich, weil der lufttrockne Niederschlag leicht von dem sehr glatten Membranfilter entfernt werden kann und eine Verunreinigung durch Filterfasern nicht statt hat. Die Niederschläge trockneten an der Luft schnell zu graphitglänzenden Krusten ein und wurden, ohne zu pulverisieren, auf ihr Emanierungsvermögen geprüft.

Bei Versuch 38 ist das Radiumcarbonat in 5-mal so viel Eisenhydroxyd eingebettet wie bei Versuch 37. Wenn durch die Strahlenwirkung eine beschleunigte Alterung statthat, dann muß das höher konzentrierte Präparat 37 schneller altern als das verdünntere Nr. 38.

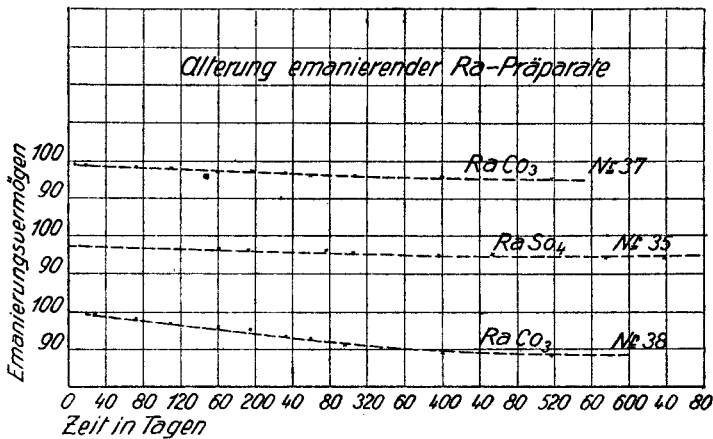


Fig. 1.

Das Emanierungsvermögen, vor allem der Präparate Nr. 37 und 38, war kurz nach der Herstellung praktisch quantitativ; es betrug anfangs über 99.5%. Da die Messung dieser viel Radium enthaltenden Präparate nach der γ -Strahlenmethode erfolgt, so sind diese Substanzen, wenn sie an der offenen Luft stehen, ohne weiteres gar nicht als Radium-Präparate zu erkennen. Die durchdringenden γ -Strahlen rühren von dem aktiven Niederschlag her. Da dieser erst aus der Emanation entsteht, diese aber quantitativ aus dem Präparat herausdiffundiert, so sind fast keinerlei durchdringende Strahlen vorhanden. Erst nach dem Einschließen in das Wägegglas beginnt die rapide Aktivitätszunahme, weil sich jetzt die Emanation plus ihren Zerfallsprodukten in dem Gefäß ansammelt.

Die Figur 1 zeigt das Verhalten der Präparate 35, 37 und 38 im Laufe der Zeit. Die Abzissen geben das Alter in Tagen, die Ordinaten die Emanierfähigkeit.

Man erkennt bei allen obigen Präparaten einen allmählichen Rückgang des Emanierungsvermögens; der Betrag dieses Rückgangs ist nicht bei allen Präparaten gleich.

Auffallend erscheint, daß die „Alterung“ bei dem verdünnten Präparat Nr. 38 schneller erfolgt als bei dem konzentrierteren Nr. 37, obgleich man das Gegenteil erwarten sollte, wenn die Strahlen des Radiums die Krystallisation beschleunigen.

Die Ursache der schnelleren Alterung ist vermutlich auf nicht genügendes Auswaschen des größeren Präparats zurückzuführen. Eine ganze Reihe von Beobachtungen, sowohl an emanierenden Thor- wie Radium-Präparaten spricht für diese Erklärung. Es scheint nach den Kurven, als ob das Tempo der Alterung allmählich langsamer wird; alle Kurven werden allmählich flacher.

Als Ergebnis dieser Versuche kann festgestellt werden, daß man nach der obigen Methode Radium-Präparate gewinnen kann, die über Jahre hinaus durch ein außerordentlich hohes Emanierungsvermögen ausgezeichnet sind. Dabei gelingt es vielleicht, die Alterung solcher Präparate noch zu verlangsamen. Erreicht wird dies möglicherweise durch noch größere Sorgfalt bei der Reinigung der Niederschläge und durch Aufbewahren unter solchen Bedingungen der Luftfeuchtigkeit, daß der Krystallisationsprozeß möglichst aufgehalten wird, ohne daß andererseits eine Adsorption der Emanation in den Präparaten eintritt. Die bisherigen Präparate wurden in 70—90% Feuchtigkeit enthaltender Luft aufbewahrt.

Falls sich im Laufe der Jahre eine Umarbeitung als notwendig herausstellt, so kann diese in denkbar einfachster Weise erfolgen. Das Präparat wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit carbonat-haltigem Ammoniak umgefällt, und das ursprüngliche Emanierungsvermögen ist wieder hergestellt.

Vorteile der Präparate und Art ihrer Verwendung.

Es liegt auf der Hand, daß diese, im lufttrocknen Zustande ihre Emanation abgebenden Radium-Präparate für mancherlei Verwendungszwecke einen Vorteil gegenüber den üblichen Radium-Präparaten darbieten. Ihre Handhabung ist außerordentlich bequem; denn man braucht nicht mit winzigen Mengen kostbarer Substanzen zu arbeiten und hat doch die Gesamtstrahlenwirkung nach Belieben zur Verfügung. Vor allem zur Gewinnung der Emanation sind die Präparate geeignet. Gegenüber der komplizierten, leicht zerbrechlichen und nicht transportablen Apparatur, die zur Gewinnung und Anreicherung der Emanation aus Lösungen notwendig ist, kann bei den festen Präparaten die Anordnung sehr einfach gestaltet werden. Will man die Emanation in verdünntem Zustande mit Luft vermischt gewinnen, dann braucht man nur einen Luftstrom über das vorher während einiger Zeit verschlossen aufbewahrte Präparat zu leiten.

Zur Herstellung konzentrierterer Emanations-Präparate kann die Apparatur der Figur 2 dienen.

Das Präparat A befindet sich in dem mit Schliffkappe versehenen Gefäß B. Oben ist dies mit einem kurzen Rohr T verbunden, das ein Schälchen mit einer Trocknungssubstanz (P_2O_5) aufnehmen kann. Durch einen Hahn H_1

läßt sich das Radiumgefäß von dem Trockenrohr T abschließen. Auf der anderen Seite von T befindet sich der Hahn H_2 , dessen Hahnküklen eine Capillare trägt, und der außerdem durch eine horizontale Bohrung das Evakuieren der Gesamtapparatur gestattet. Zur Gewinnung der Emanation braucht man nur die Capillare in flüssige Luft zu tauchen. War die Apparatur vorher mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert, dann kondensiert sich die vorhandene Emanation, weil sie mit dem aus dem Präparat entweichenden Wasserdampf mitgeführt wird, leicht und mit guter Ausbeute in der Capillare und kann durch Abschmelzen der Capillare von dem Präparat getrennt werden. Das Phosphorpentoxyd nimmt während der Kondensation einen Teil der von dem Präparat abgegebenen Feuchtigkeit auf, ein anderer Teil kondensiert sich mit der Emanation in der Capillare¹²⁾.

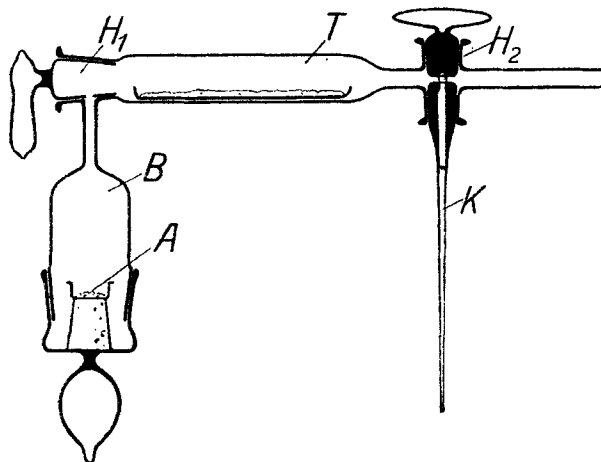


Fig. 2.

Für gewisse medizinische Zwecke wäre es ein großer Vorteil, wenn die Präparate absolut wasserfrei wären; denn man könnte dann die Emanation ohne jedes Trockenmittel in den engsten Capillaren in höchst aktiver Form ansammeln. Aber die völlig wasserfreien Präparate adsorbieren einen Teil der Emanation, und es sind noch keine systematischen Versuche darüber angestellt, wie groß die aus solchen Präparaten in der obigen Weise erhaltene Ausbeute an Emanation ist. Bei der einfachen Gewinnungsmethode würde aber selbst eine gewisse Ausbeuteverringering nicht sehr ins Gewicht fallen.

Schließlich bieten die Präparate noch eine bequeme Quelle für die Gewinnung von Radium D und Polonium. Man stellt die Substanz, die sich in einem kleinen Schälchen oder Gläschen befindet, in ein geräumiges,

¹²⁾ Neuere, von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. M. Biltz vorgenommene, noch nicht ganz abgeschlossene Versuche lassen erkennen, daß es augenscheinlich nur sehr geringer Mengen von Feuchtigkeit bedarf, um den Präparaten das Maximum ihres Emanationsvermögens zu erteilen. Zur Überführung der Emanation in die Capillare würde dann allerdings ein höheres Vakuum erforderlich sein.

gut verschließbares Gefäß, am besten in ein großes Wägegglas. Die Emanation sammelt sich in dem Gefäß an; das allmählich entstehende Radium D und das Polonium setzen sich an den Wänden und am Boden des Wägeggläschens ab und können zu jeder Zeit mit einigen Tropfen verdünnter Säure in praktisch gewichtsloser Menge gewonnen werden.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.

**46. P. Epple und S. Ruhemann:
Über das Kienöl und seine Autoxydationsprodukte.**

[Aus dem Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralöl-Forschung an der
Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1925.)

Ausgangspunkt der im Folgenden beschriebenen Versuche waren die Arbeiten von Rosenthal¹⁾ und Benthin²⁾ über den in verdünnten Alkalien und Mineralsäuren unlöslichen Anteil — das Neutralöl — eines Braunkohlen-Generator-Teeres. Diese Arbeiten führten zu dem Ergebnis, daß darin partiell hydrierte, cyclische Kohlenwasserstoffe enthalten sind. Außer dem Verhalten gegenüber Mercuriacetat waren es vor allem die Autoxydations-Erscheinungen, die auf das Vorhandensein von Terpenen schließen ließen. Von dieser Klasse von Verbindungen konnte im Braunkohlenteer bisher³⁾ nur ein mit dem Gurjunen identisches oder damit nahe verwandtes Sesquiterpen nachgewiesen werden, und zwar durch den bei der Dehydrierung entstehenden blauen Kohlenwasserstoff, das Azulen.

Die auf die Isolierung von Terpenen im Neutralöl des Braunkohlenteeres hinzielenden Untersuchungen waren erschwert durch die komplexe Zusammensetzung dieses Öles und zumal durch seinen Gehalt an Schwefelverbindungen, durch deren Anwesenheit die Versuchsergebnisse verschleiert wurden. Es lag daher nahe, in derselben Weise wie beim Braunkohlenteer ein Produkt zu untersuchen, das hauptsächlich aus Terpenen besteht, das außerdem frei von Schwefel ist und dem Braunkohlenteer in genetischer Beziehung nahesteht. Dadurch sollten die beim Studium dieses Teeres angewandten Methoden geprüft und zugleich die Richtlinien für den Nachweis und die Isolierung der darin enthaltenen Terpen-Körper gewonnen werden.

Geeignet für diesen Zweck erschien das Kienöl; denn es besteht in der Hauptsache aus ungesättigten, sehr autoxydablen Terpenen; es verdankt seine Entstehung einer Flora, die aller Wahrscheinlichkeit nach mit an der Bildung der Braunkohlenlager beteiligt ist; es ist aus Nadelhölzern durch trockne Destillation entstanden, die sich annähernd bei denselben Temperaturen abspielt wie die Verschmelzung der Braunkohle.

Die ersten Untersuchungen des Roh-Kienöls wurden ausgeführt von Atterberg⁴⁾, Aschan⁵⁾ und Harries⁶⁾. Aus ihnen geht hervor, daß die verschiedenen Kienölsorten im allgemeinen die gleiche Zusammensetzung haben. Sie enthalten *d*- α -Pinen, β -Pinen, *d*-Sylvestren, Limonen und Sesqui-

¹⁾ Z. Ang. **36**, 153 [1923]. ²⁾ Braunkohle **41** [1925].

³⁾ Herzenberg und Ruhemann, B. **58**, 2249 [1925].

⁴⁾ B. **13**, 879 [1880].

⁵⁾ Ch. Z. **18**, 1566 [1894], **30**, 610 [1906]; Z. Ang. **42**, 1811 [1907].

⁶⁾ B. **31**, 38 [1898].