

# Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

XLII.

## Über Versuche zur Trennung des Radium D von Blei

von

**Fritz Paneth und Georg v. Hevesy.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Das Radium *D* ist das einzige Zerfallsprodukt der Emanation, dessen Halbwertszeit groß genug ist, daß seine Gewinnung aus der Pechblende in wägbaren Mengen möglich erscheint; mit 1 g Radium sind ungefähr 8 mg Radium *D* im Gleichgewicht und zu seiner Darstellung wurden deshalb sehr viele Versuche unternommen, weil es als Muttersubstanz der  $\beta$ -, respektive  $\alpha$ -strahlenden Produkte Radium *E* und Radium *F* eine ähnliche Verwendung finden könnte, wie das Radium selbst. Daß es sich bei der chemischen Verarbeitung radioaktiver Minerale zusammen mit dem Blei abscheidet, ergaben schon die ersten Untersuchungen von Hofmann und Strauß,<sup>1</sup> die für die von ihnen entdeckte neue radioaktive Substanz den Namen »Radioblei« vorschlugen; die weiteren Trennungsversuche, die die Entdecker sowohl wie nach ihnen viele andere Forscher unternahmen, ergaben sehr widerspruchsvolle Resultate und erst die Untersuchungen Rutherford's über die Zerfallsprodukte der Emanation brachten Klarheit; Rutherford<sup>2</sup> sprach nämlich die Vermutung aus, daß der das Blei

<sup>1</sup> Hofmann und Strauß, Berichte der Deutschen Chem. Ges., 33, 3126 (1900).

<sup>2</sup> E. Rutherford, Phil. trans. A., 204, 169; Nat., 71, 341 (1905); Phil. Mag., 10, 290 (1905).

beständig begleitende Bestandteil mit dem Radium *D* identisch, demnach strahlenlos, und die an den Radiobleipräparaten beobachtete Aktivität auf die späteren Zerfallsprodukte Radium *E* und Radium *F* zurückzuführen sei; den Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht erbrachten Messungen von St. Meyer und E. v. Schweidler,<sup>1</sup> die nachwiesen, daß die Halbwertszeiten der Radiumrestaktivitäten und der  $\alpha$ - und  $\beta$ -strahlenden Bestandteile des Radiobleies tatsächlich dieselben sind. Erst nach dieser Klärung der Sachlage konnten systematische Trennungsversuche unternommen werden, da man nun erst wußte, daß nicht unmittelbar nach der Abtrennung, sondern erst nach Verlauf einiger Wochen die  $\beta$ -Aktivität des Radiobleipräparates als Maß für die darin enthaltene Menge Radium *D* dienen kann. Die mit Berücksichtigung dieser Tatsache ausgeführten Trennungsversuche ergaben entweder klare negative oder unentschiedene Resultate. Und es brach sich allmählich die Erkenntnis Bahn (die zuerst von F. Soddy<sup>2</sup> scharf ausgesprochen wurde), daß die Untrennbarkeit des Radium *D* und Bleies eine prinzipielle sei, ebenso wie die des Mesothoriums und Radiums oder des Ioniums und Thoriums; dadurch gewann die Frage, ob auch geringfügige Anreicherungen ausgeschlossen sind (wenn diese auch für die praktische Gewinnung wertlos wären), hohes theoretisches Interesse. Wir haben darum einige Versuche in dieser Richtung angestellt, über die im Folgenden berichtet werden soll; zunächst aber wollen wir von früheren Arbeiten jene besprechen, die nicht durchaus negative Resultate ergaben.

Die meisten in den ersten Jahren nach Entdeckung des Radiobleies angegebenen Methoden, dieses Element im Blei anzureichern, sind noch in Unkenntnis der hier obwaltenden komplizierten Verhältnisse ausgearbeitet worden und konnten einer späteren Nachprüfung nicht standhalten; Szilard<sup>3</sup> bestätigte jedoch, daß beim Zusatz von Natriumthiosulfat zu Bleiacetat ein Gemisch von Bleisulfid und Schwefel ausfällt, in

---

<sup>1</sup> St. Meyer und E. v. Schweidler, Wiener Berichte, CXIV, IIa, 389 und 1195 (1905); CXV, IIa, 63 (1906).

<sup>2</sup> F. Soddy, The Chemistry of the Radio-Elements (1911).

<sup>3</sup> B. Szilard, Le Radium, 5, 1 (1908).

dessen erster Fraktion das Radium *D* fünf- bis siebenmal angereichert ist. Herchfinkel<sup>1</sup> gibt an, daß seine Versuche durchwegs negative Resultate ergaben, nur läßt er die Frage offen, ob bei der Destillation des metallischen Bleies mit Zink gemischt nicht vielleicht doch eine schwache Konzentrierung des Radium *D* im Rückstand zu erzielen wäre. Die Angabe von Hofmann, Wölfl und Ebert,<sup>2</sup> daß durch Bleitetraphenyl eine Anreicherung des Ra *D* zu erzielen wäre, wird von Szilard bezweifelt.

### 1. Fällungen.

Eine Lösung von Ra-Bleichlorid wurde in der Siedehitze mit verdünnter Natriumsulfatlösung gefällt; keine Anreicherung des Ra *D*; es fiel weniger *E* aus als dem Gleichgewicht entspricht.

Eine Fällung von Bleichloridlösung in der Siedehitze mit verdünnter Flußsäure bewirkte ebensowenig eine Anreicherung des Ra *D*; es fiel mehr *E* aus als die Gleichgewichtsmenge.

### 2. Versuche mit vierwertigem Blei.

Es sollte untersucht werden, ob das Ra *D* vielleicht geringere Neigung hat, das Blei in seiner vierwertigen Valenzstufe zu begleiten als in seiner zweiwertigen. Die Versuche wurden mit Derivaten des Bleitetrachlorids und mit Bleisuperoxyd ausgeführt; mit Bleitetrachlorid selber kann wegen seiner Unbeständigkeit und raschen Verwandlung in zweiwertiges  $\text{PbCl}_2$  nicht gut experimentiert werden.

#### Ammoniumplumbichlorid.

In der von Friedrich<sup>3</sup> empfohlenen Weise wurde Radiobleichlorid in starker  $\text{HCl}$  suspendiert und durch sechsstündiges Einleiten von Chlor in Lösung gebracht. Durch Zugießen einer eisgekühlten Lösung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurde das

<sup>1</sup> H. Herchfinkel, *Le Radium*, 7, 198 (1910).

<sup>2</sup> Hofmann, Wölfl und Ebert, *Berichte der Deutschen Chem. Ges.*, 40, 2425 (1907).

<sup>3</sup> H. Friedrich, *Monatshefte für Chemie*, 14, 505 (1893); *Berichte der Deutschen Chem. Ges.*, 26, 1434 (1893).

Doppelsalz ausgefällt; zum Zweck der Messung wurde es durch schwaches Erhitzen in  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verwandelt und durch eine geringe weitere Temperatursteigerung das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abgeraucht. Das so auf dem Umweg über  $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$  erhaltene  $\text{PbCl}_2$  zeigte dieselbe Aktivität wie das Ausgangsmaterial.

### Plumbichlorwasserstoffsäure.

Der obige Versuch wurde etwas abgeändert, um einen langsamen Übergang von einem Teile des Bleies aus der einen Valenzstufe in die andere zu ermöglichen. Die durch mehrstündiges Einleiten von Chlor in eine Suspension von  $\text{PbCl}_2$  in  $\text{HCl}$  erhaltene klare gelbe Lösung enthält die Verbindung  $\text{H}_2\text{PbCl}_6$ . Sie ist nur beständig, solange die Lösung viel Chlor enthält; beim Durchleiten von  $\text{CO}_2$  beginnt ein allmähliches Auskrystallisieren von  $\text{PbCl}_2$ . Der Versuch wurde so geleitet, daß ungefähr die Hälfte des Bleies sich in der zweiwertigen Form wieder ausschied, während die andere Hälfte noch vierwertig in Lösung blieb; die abgegossene Lösung wurde auf dem Wasserbade gleichfalls in  $\text{PbCl}_2$  verwandelt und die Aktivität der verschiedenen  $\text{PbCl}_2$ -Fraktionen verglichen; diese waren nach einem Monat genau gleich, das Ra *D* hat also keine größere Vorliebe für die zweiwertige oder vierwertige Valenzstufe als das Blei.

### Bleisuperoxyd.

Bleisuperoxyd wurde auf verschiedene Weise dargestellt, durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einer Lösung von  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  in  $\text{NaOH}$ , durch Zusatz von Bromwasser zu dieser Lösung, durch Zusatz von Bromwasser zu Bleiacetatlösung. Die Aktivität war immer gleich der nach dem Bleigehalt zu erwartenden.

### 3. Mitreißen.

Da sich nach Antonoff<sup>1</sup> Ra *D* in alten Radiumlösungen mit  $\text{BaSO}_4$  mitreißen läßt, wurde untersucht, ob es auch aus Bleilösungen mit dem Ba mitgeht.

<sup>1</sup> G. N. Antonoff, Phil. Mag., XIX, 825 (1910).

In einer Radiobleinitratlösung wurde durch Zusatz von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{BaSO}_4$  gefällt. Es zeigte auch nach sehr gründlichem Auskochen mit Ammonacetat und  $\text{NH}_3$  eine gewisse Aktivität; diese rührte aber noch von Spuren von Radiobleisulfat her, denn nach Aufschließen des Sulfats mit Soda und Ausfällen der letzten Reste von Blei mit  $\text{H}_2\text{S}$  besaß das nun völlig bleifreie Ba-Salz auch keine Aktivität mehr. Ganz dasselbe zeigte sich, wenn die Fällung in der Weise vorgenommen wurde, daß zu einer Lösung von Bleinitrat und Bariumnitrat zunächst Ammonacetat und  $\text{NH}_3$  zugegeben und das Ba mit Ammonsulfat ausgefällt wurde; dadurch wurde das Mitausfallen von Blei zum größten Teil verhindert und nach Entfernung der letzten Spuren war auch keine Aktivität mehr nachzuweisen.

Aus einer Lösung von Radiobleinitrat und Bariumnitrat wurde das Barium mit Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt; das erhaltene  $\text{BaSiF}_6$  war inaktiv.

Zu einer Lösung von Plumbichlorwasserstoffsäure wurde eine Lösung von  $\text{BaCl}_2$  zugetropft; in der chlorhaltigen starken  $\text{HCl}$  sind die Löslichkeiten von  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{BaCl}_2$  die umgekehrten wie in Wasser,  $\text{BaCl}_2$  fällt aus. Ein Mitreißen von Radium *D* war nicht zu beobachten.

#### Mitreißversuche mit Eisen, Mangan und Schwefel.

Aus einer  $\text{PbCl}_2$ -Lösung wurde Eisen durch Acetatfällung abgetrennt, durch abermalige Acetatfällung und  $\text{H}_2\text{S}$  von Blei gereinigt. Es war inaktiv. — Zu einer Bleinitratlösung wurde  $\text{KMnO}_4$  gesetzt und durch etwas Alkohol  $\text{MnO}_2$  ausgefällt; nach Entfernung des mitgerissenen Bleies war es inaktiv. — Eine Bleinitratlösung wurde mit Schwefelblumen ausgekocht; kein Mitgehen von Ra *D*.

#### 4. Destillation.

$\text{PbCl}_2$  wurde bei  $1000^\circ$  in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre bei vermindertem Drucke destilliert; es kondensierte frei von jeder  $\beta$ -Aktivität mit nur wenig  $\alpha$ -Aktivität, nach Verlauf von 6 Wochen war aber die ursprüngliche  $\beta$ -Aktivität des  $\text{PbCl}_2$  wieder hergestellt.

## 5. Elektrolyse.

### a) In wässriger Lösung.

Wenn man eine Lösung von Radiobleinitrat nach den zur quantitativen Abscheidung als Superoxyd gegebenen Vorschriften elektrolysiert (Gegenwart von viel  $\text{HNO}_3$ ; starker Strom), geht auch das ganze Ra *D* an die Anode; die Kathode und die Lösung sind frei davon.

Wenn man die Bedingungen so wählt, daß die Hauptmenge des Bleies an die Kathode geht<sup>1</sup> (ziemlich konzentrierte Lösung von Bleinitrat, kein  $\text{HNO}_3$ ) und das kathodisch abgeschiedene Blei und das anodisch abgeschiedene Bleisuperoxyd wieder in Bleinitrat verwandelt, so zeigen beide Präparate genau denselben Gehalt an Ra *D* wie das Ausgangsmaterial.

Ebensowenig gelingt es, eine Konzentrationsverschiebung zu bewirken, indem man das kathodisch abgeschiedene Blei durch Verringerung der Stromstärke oder Vermehrung der Säurekonzentration und Temperatur allmählich wieder in Lösung bringt; das Ra *D* löst sich im gleichen Verhältnis wieder auf wie das Blei.

### b) Im Schmelzfluß.

Es wurde ein äquimolekulares Gemisch von  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{KCl}$  in einem Porzellantiegel geschmolzen und mit Kohleelektroden elektrolysiert, das ausgeschiedene metallische Blei in  $\text{HNO}_3$  aufgelöst und als Nitrat auf Aktivität untersucht; keine Änderung des Radium *D*-Bleiverhältnisses.

Reines geschmolzenes  $\text{PbCl}_2$  wurde bei hoher Temperatur elektrolysiert; der größte Teil des ausgeschiedenen Bleies ging wieder als Metallnebel in Lösung, das ungelöst Gebliebene wurde (gleichfalls mit negativem Ergebnis) auf eine eventuelle Konzentrationsänderung geprüft.

## 6. Diffusion und Dialyse.

Die Ermittlung der Diffusionsgeschwindigkeit des Ra *D*-Chlorids ergab einen Wert, der dem für  $\text{PbCl}_2$  gefundenen so

<sup>1</sup> Vgl. L. Glaser, Die elektrolytische Ausfällung von metallischem Blei [Zeitschrift für Elektrochemie, 7, 365 (1900)].

nahe liegt, daß eine Trennung der beiden Stoffe durch Diffusion höchstens nach langer Zeitdauer merklich werden kann;<sup>1</sup> auch die Ionenbeweglichkeit des Ra *D* wurde sehr nahe der des Bleies gefunden; endlich führten auch Versuche, durch Dialyse durch Pergamentpapier oder Schweinsblase hindurch eine teilweise Trennung der beiden Stoffe herbeizuführen, zu keinem Resultat. Das dialysierte Bleinitrat zeigte anfangs fast keine  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aktivität, nach einem Monat war aber wieder die Gleichgewichtsmenge an Ra *E* erreicht.

---

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu erwähnen, daß das Radioblei, das zu den Versuchen verwendet werden soll, möglichst vollständig von Radium befreit sein muß, da der mit der Periode der Emanation erfolgende Anstieg des Ra *C* sonst leicht die Messung der  $\beta$ -Aktivität des Radium *E* stört, das sich bekanntlich aus dem Radium *D* mit einer ähnlichen Periode bildet. Die Entfernung des Radiums gelingt durch Umkrystallisieren nur langsam und unvollständig; besser ist es, der Lösung von Radiobleinitrat eine große Menge Bariumnitrat zuzusetzen und das Blei mit  $\text{NH}_3$  als Hydroxyd auszufällen. Das Radium bleibt bei Gegenwart von viel Ba bis auf wenige Prozente im Filtrat; eine zweimalige Ausführung der Fällung genügt in der Regel.

Die Hauptschwierigkeit dieser Untersuchungen liegt aber in der Messung der  $\beta$ -Strahlung. Bekanntlich werden die Strahlen des Ra *E* sehr leicht, also schon von sehr dünnen Schichten der Bleipräparate absorbiert, so daß geringe, oft unkontrollierbare Änderungen in der Schichtdicke (namentlich wenn es sich um sehr geringe Mengen handelt) Konzentrationsänderungen vortäuschen können.

Ferner ist zu beachten, daß die stets mitgemessene Sekundärstrahlung mit der Unterlage, der Konsistenz des Präparates u. dgl. sehr schwankt und daher auch eine Fehlerquelle bietet. Darum wollen wir auf den einzigen Versuch, bei

---

<sup>1</sup> Wir beabsichtigen in dieser Richtung noch Versuche anzustellen.

dem scheinbar eine Anreicherung zu bemerken war (Natriumthiosulfat [Szilard]) kein Gewicht legen.

Das Resultat läßt sich dahin zusammenfassen, daß es gegenwärtig keine Methode gibt, Ra *D* vom Blei zu trennen und auch eine Anreicherung bisher in keinem Falle mit Sicherheit nachgewiesen worden ist.

Die hier besprochenen Versuche haben wir unabhängig voneinander im Jahre 1912 teils im Wiener Institut für Radiumforschung, teils im Physikalischen Institut der Universität Manchester ausgeführt.

---