

## VERSUCHE ZUR AUFFINDUNG VON EKACAESIUM.

Von

**K. HELLER** und **A. MAYER.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.

*(Eingelangt am 9. September 1936.)*

Die ersten Versuche das Element „87“ zu finden, beschränkten sich alle darauf, größere Mengen von Salzen, welche nach Durchführung von Atomgewichtsbestimmungen des Caesiums in wünschenswerter Reinheit und Menge zur Verfügung standen, einer fraktionierten Kristallisation zu unterwerfen und dann in den einzelnen Fraktionen Abweichungen vom Atomgewicht des Caesiums festzustellen. Den Versuchen von TH. W. RICHARDS und S. ARCHIBALDS<sup>1</sup> durch derartige fraktionierte Kristallisation von Caesiumsalzen zu einem Resultat zu kommen, folgten die von G. P. BAXTER<sup>2</sup>, welcher mit 4 kg aus Pollucit gewonnenem Caesiumnitrat arbeitete und auch spektrographische Untersuchungen im sichtbaren und ultravioletten Gebiet, ferner Messungen der Radioaktivität ohne Erfolg anstellte. B. M. DENIS und R. W. WYCKOFF<sup>3</sup> fraktionierten die Chloride, Perchlorate, Sulfate und Alaune von ebenfalls aus Pollucit stammendem Caesium und suchten im roten, sichtbaren und ultravioletten Felde des Spektrums ergebnislos nach einer auf das Vorhandensein des Ekacaesiums hinweisenden Linie. Andere Versuche zur Auffindung dieses Alkalimetalles in einer ganzen Reihe von Stoffen stammen von E. MURMANN<sup>4</sup>, der die Vermutung aussprach, daß die Spektrallinie von 3861,5 Å dem Ekacaesium zukommt. MURMANN fand

<sup>1</sup> Proc. Amer. Acad. **38**, 443 (1903).

<sup>2</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 286 (1905); siehe auch G. P. BAXTER und J. S. THOMAS, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 758 (1933).

<sup>3</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 985 (1920).

<sup>4</sup> Österr. Chem.-Ztg. **29**, 226 (1926).

diese Linie z. B. in Präparaten aus Zigarrenasche, Nordseewasser und Magnesiumchlorid, ferner in Rubidiumalaun, nicht aber in einem Caesiumalaun und auch nicht in einer von der Lithiumsalzgewinnung stammenden Mutterlauge.

Röntgenspektrographische Untersuchungen von Pyrolussit und Mangansulfat ergaben nach den Angaben von F. H. LORING<sup>5</sup> und J. G. F. DRUCE<sup>6</sup> Linien, welche dem Element 87 zukommen sollen. J. PAPISH und E. WAINER<sup>7</sup> erhielten bei der Destillation von Samarskit bei 1000° C im Chlorwasserstoffstrom ein im wesentlichen aus Caesiumalaun bestehendes Präparat, dessen Röntgenaufnahme das Vorhandensein von Ekacacium anzeigte. I. NODDACK<sup>8</sup> berichtete über unveröffentlichte Versuche, Caesiumsalze zu fraktionieren. Ausgangsmaterialien waren Pollux, Beryll, Samarskit, Gadolinit, Aeschynit und caesiumhaltiges Konzentrat von Alaunsalzen. Röntgenlinien, die einen Schluß auf die Anwesenheit von Element 87 erlaubten, wurden nicht beobachtet. Schließlich seien auch noch die ergebnislos verlaufenen Untersuchungen an Salzen des Toten Meeres von J. N. FRIEND<sup>9</sup> erwähnt.

Der Befund von J. PAPISH und E. WAINER<sup>7</sup> wurde durch die Untersuchungen von L. L. BARNES und W. R. GIBBS<sup>10</sup> bestätigt; diese analysierten deren Präparat massenspektrographisch und konnten Ionen mit der Masse 220 nachweisen. Vorher untersuchte K. T. BAINBRIDGE<sup>11</sup> Caesiumchloridproben aus Pollucit und Lepidolith, aber mit negativem Erfolg. Auch die Versuche, das fragliche Element mit Hilfe von radioaktiven Methoden<sup>12</sup> nachzuweisen, verliefen ergebnislos.

F. ALLISON und Mitarbeiter veröffentlichten eine Reihe von

<sup>5</sup> Chem. News **131**, 371 (1925); Nature **117**, 153 (1926).

<sup>6</sup> Chem. News **131**, 289 (1925) etc.

<sup>7</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 3818 (1931).

<sup>8</sup> Angew. Chemie **47**, 303 (1934).

<sup>9</sup> Nature **117**, 789 (1926).

<sup>10</sup> Physic. Rev. (2) **40**, 318 (1932).

<sup>11</sup> Physic. Rev. (2) **34**, 752 (1929).

<sup>12</sup> O. HAHN, Naturwiss. **14**, 158 (1926); G. V. HEVESY, King. Danske Tidenske, Selskals, math. fisiske cl. **7**, 3 (1926) durch C. **1927**, I, 3061; O. HAHN und O. ERBACHER, Physikal. Ztschr. **27**, 531 (1926).

Untersuchungen<sup>13</sup>, welche mit Hilfe der m a g n e t o - o p t i s c h e n Methode<sup>14</sup> durchgeführt wurden und den Beweis für das Vorhandensein von Ekacaesium im Pollucit, Lepidolith, Monazit, Kainit, Samarskit und rohem Caesiumchlorid erbracht haben sollen. Es ist manches für<sup>14</sup> und gegen<sup>15</sup> diese magneto-optische Methode und die mit ihr erhaltenen Resultate geschrieben worden. Sicher ist, daß F. ALLISON und Mitarbeiter auf Grund der bisher erbrachten Anhaltspunkte keine Berechtigung haben, dem Element einen Namen zu geben.

Berechnungen über die vermutlichen Eigenschaften des Elementes 87 stammen von E. W. W a s h b u r n e<sup>16</sup>, welcher ein Atomgewicht von 223 für das Ekacaesium als wahrscheinlich annimmt, ferner von F. H. LORING<sup>17</sup> und J. G. F. DRUCE<sup>6</sup>, weiters von C. F. GRAHAM<sup>18</sup>, der eine ganze Reihe physikalischer Konstanten (Atomvolumen, Schmelz- und Siedepunkt, spezifische Wärme, spezifisches Gewicht, Radioaktivität, photoelektrische Empfindlichkeit) an Hand von Kurven extrapolierte und schließlich von H. YAGODA<sup>19</sup>, der die Spektrallinien des fraglichen Elementes berechnete.

<sup>13</sup> F. ALLISON u. E. J. MURPHY, *Physic. Rev.* **35**, 285 (1930); F. ALLISON, E. R. BISHOP, A. L. SOMMER u. J. H. CHRISTENSEN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **54**, 613 (1932).

<sup>14</sup> F. ALLISON u. E. J. MURPHY, *Journ. Amer. chem. Soc.* **52**, 3796 (1930); F. ALLISON u. J. E. CONDON, *Physic. Rev.* **40**, 1021 (1932), F. ALLISON, *Ind. eng. Chem. Analyt. Edit.* **4**, 9 (1932); ferner *Journ. chem. Educat.* **10**, 71 (1933) durch C. **1933**, I, 3219; J. L. MCGHEE und M. LAWRENZ, *Journ. Amer. chem. Soc.* **54**, 405 (1932); H. D. JONES, *Journ. Amer. chem. Soc.* **55**, 3500 (1933).

<sup>15</sup> J. PAPIH u. E. WAINER, l. c.; I. NODDACK, l. c.; R. K. SUMMERBELL, *Chem. Bulletin* **19**, 133 (1932) durch C. **1932**, II, 817; P. R. GENETÉ, *Bull. Soc. chim., Serie 4*, **53—54**, Nr. 2, 140 (1933); H. G. MCPHERSON, *Physic. Rev.* **47**, 317 (1935); J. S. WEBB u. D. R. MOREY, *Physic. Rev.* **44**, 589 (1933) durch C. **1934**, I, 2096; F. G. SLACK u. J. A. PEOPLES jr., *Physic. Rev.* **45**, 126 (1934) durch C. **1934**, I, 2163; M. A. JEPPESEN u. R. M. BELL, *Physic. Rev.* **47**, 546 (1935) durch C. **1935**, II, 3411.

<sup>16</sup> *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 2351 (1926).

<sup>17</sup> Siehe z. B. *Chem. News* **140**, 178, 202, 242 (1930); **141**, 34 (1930); **143**, 78, 98, 278, 359, 408 (1931); **144**, 51 (1932).

<sup>18</sup> *Science* **74**, 65 (1931) durch C. **1932**, I, 1644.

<sup>19</sup> *Physic. Rev. (2)* **40**, 1017 (1932); *Journ. Amer. chem. Soc.* **54**, 3074 (1932).

Unsere Versuche beschränkten sich zuerst darauf, einige Schlüsse aus dem Verhalten von Rubidium und Caesium zu ziehen. So wurden z. B. Kartoffelpflanzen in Nährlösungen gezüchtet, welchen bekannte Mengen von Rubidium<sup>20</sup> bzw. Caesiumsalzen<sup>21</sup> zugesetzt waren. Ein Vergleich der Verhältnisse K:Rb bzw. :Cs in den gebotenen Nährlösungen einerseits und den einzelnen Pflanzenteilen andererseits ließ in den Pflanzen keine oder nur eine geringe Anreicherung von Rubidium und Caesium in bezug auf das Kalium erkennen.

Bei den weiteren Untersuchungen fanden die Befunde von E. PAPIŠH und E. WAINER<sup>7</sup> Berücksichtigung, und ebenso die Annahme, daß ein Vorhandensein aller bekannten Alkalimetalle in irgend einer Substanz auch die Anwesenheit von Spuren des sechsten zu suchenden Alkalimetalls wahrscheinlich macht. Es waren vorerst Stoffe zu suchen, welche — in großen Mengen zur Verfügung stehend — alle bekannten Alkalien enthalten und die weitgehende Isolierung und die Bestimmung von Rubidium und Caesium ohne große Mühe ermöglichen. Als passendes Ausgangsmaterial wählten wir eine Anzahl von Mineralwässern Böhmens, deren Rubidium- und Caesiumgehalt bestimmt wurde<sup>22</sup>. Auf Grund der durchgeführten Schätzungen kamen einige wenige Quellen für die weitere Untersuchung in Betracht, darunter der Karlsbader Sprudel, von welchem natürliche und technisch gewonnene Fraktionen (verschiedene Sinter, „Sprudelsalz pulverförmig“, „Sprudelsalz kristallisiert“ und Sprudellaugensalz) durch das Entgegenkommen der Herren Dir. Dr. H. LANG † und Ing. R. ZÖRKENDÖRFER in hinreichenden Mengen zur Verfügung standen. Bei der Suche nach dem Verbleib des Rubidiums und Caesiums wurde die Hauptmenge dieser beiden Alkalimetalle im „Sprudelsalz pulverförmig“ gefunden, aber auch geringe Mengen im Sinter nachgewiesen, so daß diese Untersuchungsergebnisse<sup>22</sup> keinen Schluß erlaubten, ob etwa vorhandene Ekacaesiumspuren vom Sinter absorbiert werden und dort in den schwerlöslichen Fraktionen zu suchen sind, oder

<sup>20</sup> K. HELLER, K. PEH u. F. GÜRTLER, Ztschr. f. Pflanzenern., Düng. und Bodenk. A 35, 215 (1934).

<sup>21</sup> K. HELLER, K. PEH u. J. PINDUR, Ztschr. f. Pflanzenern., Düng. und Bodenk. A 41, 36 (1935).

<sup>22</sup> K. HELLER u. C. L. WAGNER, Der Balneologe 1, 239 (1934).

ob sich diese Spuren in den leichtlöslichsten Fraktionen anreichern.

Es wurden daher folgende Untersuchungen angestellt:

1.<sup>23</sup> 3 bis 10 kg Sinter wurden mit Salzsäure schwach angesäuert; durch abwechselndes Filtrieren und Einengen konnte eine Anzahl Fraktionen erhalten werden. Bei manchen Proben wurde die freie Salzsäure durch Eindampfen vertrieben, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und dann erst mit dem Einengen begonnen; andere Fraktionen konnten durch Fällung der Hauptmenge des Calciums als Calciumsulfat erhalten werden. Rubidium und Caesium waren — wenn überhaupt — nur in den leichtlöslichsten Fraktionen nachweisbar<sup>22</sup> und auch in den direkt aus den Sinterproben hergestellten wässerigen Auszügen.

Die unlöslichen Fraktionen und die Erstkristallisationen, welche hauptsächlich aus Kieselsäure und Eisenverbindungen bestanden, wurden einer Destillation bei etwa 300° C im Chlorwasserstoffstrom unterworfen, um das Eisen zu entfernen, und dann einer gleichen Destillation bei etwa 1000° C. In dem bei dieser hohen Temperatur erhaltenen Destillat konnte auf spektrographischem Wege kein Rubidium und Caesium gefunden werden. Ebenso wurde das bei 300° C gewonnene Destillat mit negativem Erfolg auf diese beiden Alkalimetalle untersucht.

2. Im „Sprudelsalz kristallisiert“ (d. i. die Erstkristallisation beim Einengen des vom Sinter befreiten Sprudelwassers) konnte etwas Rubidium aber kein Caesium nachgewiesen werden. Die gewählte Aufarbeitung und Bestimmung<sup>22</sup> erlaubt die Aussage, daß etwa 2,5 mg Rubidium und weniger als 1 mg Caesium in 1000 g des bei 160° C getrockneten Salzes, das etwa 0,11% Kalium enthält, vorhanden sind. In der bei Gewinnung des „Sprudelsalz kristallisiert“ verbleibenden Mutterlauge, aus welcher das Sprudellaugensalz gewonnen wird, wurden im Mittel 0,45 g Rubidium und 0,01 g Caesium pro 1000 g des bei 160° C getrockneten Salzes gefunden.

3. Bei der Aufarbeitung einer solchen Mutterlauge, die 33,83 kg Salz (d. i. Sprudellaugensalz) enthielt, konnte Rubidium und Caesium sehr weitgehend in den leichtlöslichsten Fraktionen angereichert und mit Hilfe von Natriumcobaltinitrit<sup>22</sup> isoliert werden.

<sup>23</sup> Diese Versuche wurden größtenteils von K. NEUBAUER ausgeführt.

Die schließlich erhaltenen Alkalichloride<sup>22</sup> wurden gelöst und einer fraktionierten Fällung durch Zusatz von Cobaltinitrit unterworfen. Hierbei konnte eine Anreicherung von Rubidium und Caesium in den ersten Fällungen erreicht werden, aber irgend ein Anhaltspunkt für das Vorhandensein von Ekacaesium ergab sich durch die — allerdings wenig empfindlichen — spektrographischen Aufnahmen nicht.

Vom Karlsbader Sprudel gibt es aber noch eine andere Fraktion, nämlich das fast reine Kohlendioxyd, das dem Sprudel in großen Mengen entweicht. Es enthält nach einer Analyse von Dr. F. HENRICH, Erlangen<sup>24</sup> auch Helium, von welchem A. LEPAPE<sup>25</sup> sagt, daß seine Entstehung aus dem radioaktiven Zerfall erklärt und der Caesium- und Lithiumgehalt von heliumreichen Quellen als Indikator für die Anwesenheit von Ekacaesium (im Tertiär) angesehen werden kann. Wenn man dieser Hypothese Vertrauen schenkt, so erscheint eine Untersuchung des Sprudeligases auf Ekacaesium sinnlos.

Man kann aber andere Überlegungen berücksichtigen. Wenn man die Temperatur vergleicht, bei welcher sich die Salze der verschiedenen Alkalien bereits verflüchtigen, so findet man, daß die Flüchtigkeit in der Reihe der Alkalimetalle mit wachsendem Atomgewicht oft zunimmt. So ist das Chlorid des Caesiums von allen bekannten Alkalichloriden am leichtesten flüchtig (z. B. schon teilweise bei der Temperatur, wie sie bei einem Silikataufschluß mit Calciumcarbonat und Ammoniumchlorid erreicht wird), und es ist anzunehmen, daß das Chlorid eines Elementes 87 leichter flüchtig sein wird als das des Caesiums. Auf Grund dieser Überlegung können die negativ verlaufenen Versuche von K. T. BAINBRIDGE<sup>11</sup>, welcher bei der Herstellung seiner Präparate den Silikataufschluß mit Calciumcarbonat und Ammoniumchlorid durchführte, keinesfalls als Beweise für die tatsächliche Abwesenheit von Ekacaesium in dem von ihm untersuchten Material

<sup>24</sup> Mitteilung des Sprudelsalzwerkes in Karlsbad.

<sup>25</sup> Nach P. R. GENETÉ, I. c., siehe dort auch weitere Literatur über Ekacaesium. A. NASINI u. U. A. LEPAPE, XIV. Congrès Internat. d'Hydrologie de Climatologie et de Geologie Médicales. Toulouse 1933. Rapports. S. 325 u. 363 durch L. FRESENIUS „Der Balneologe“ 1, 35 (1933); A. LEPAPE, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200, 336 (1935) durch C. 1935, I, 2643.

angesehen werden. Es sei auch noch die Beobachtung von H. GRAVESTEN<sup>26</sup> erwähnt, welcher bei seinen Versuchen, geringe Caesiummengen unter dem Mikroskop nachzuweisen, die Flüchtigkeit von Caesiumchlorid mit Wasserdampf festgestellt hat.

Bei den Hydroxyden nimmt die Flüchtigkeit mit steigendem Atomgewicht der Alkalimetalle ebenfalls zu; man kann schon Rubidiumhydroxyd in der Bunsenflamme verflüchtigen und noch viel leichter das Caesiumhydroxyd. Bei den Karbonaten steigt der Dissoziationsdruck des Kohlendioxyds vom Kalium zum Caesium an.

In einem von uns ausgeführten Versuch wurden 0,02 g chloridhaltiges Caesiumcarbonat mit 0,01 g Kaliumcarbonat vermischt und in einem Porzellanschiffchen, das sich in einem Verbrennungsröhr befand, im feuchten Kohlendioxydstrom 16 Stunden auf etwa 300° C erhitzt. Die nach Zugabe von Kaliumchlorid erfolgte spektrographische Untersuchung des Destillates im Röhrende ergab eine schwache Caesiumlinie.

Wenn es auch möglich ist, daß dieses in der wässerigen Vorlage nachgewiesene Caesium einfach durch das Kohlendioxyd mitgerissen wurde, so ermutigte uns dieses Ergebnis doch, eine ziemlich große Flüchtigkeit der Ekacaesiumsalze anzunehmen und das dem Sprudel entströmende, 73° C heiße, feuchte Kohlendioxyd auf seinen Gehalt an Ekacaesium zu prüfen. Solche Versuche ermöglichte uns Herr Prof. Dr. Ing. R. KAMPE, Karlsbad. Um etwa vorhandenes Ekacaesium wirksam zurückzuhalten, sollte das Sprudelgas eine Flüssigkeit passieren, von der angenommen werden kann, daß sie einen schwerlöslichen Niederschlag mit dem Element 87 bildet. Da die Löslichkeit der Silikomolybdate des Natriums, Kaliums, Rubidiums und Caesiums mit steigendem Atomgewicht um etwa je eine Zehnerpotenz abnimmt<sup>27</sup>, so entsprach eine nach den Angaben von W. ASCH<sup>28</sup>, L. MOSER und E. RITSCHEL<sup>27</sup> hergestellte salpetersaure Natriumsilikomolybdatlösung den gestellten Ansprüchen.

<sup>26</sup> Mikrochemie, EMICH-Festschrift 1930, S. 141, siehe auch BAILAY, Journ. chem. Soc. 65, 445 (1894) durch W. HINRICHSSEN in ABEGGS Handbuch der Anorganischen Chemie, II, 1, S. 445.

<sup>27</sup> L. MOSER u. E. RITSCHEL, Monatshefte 46, 9 (1925).

<sup>28</sup> W. ASCH, Ztschr. anorgan. Chem. 28, 273 (1901).

Das dem Sprudel entweichende Gas ließ Herr Prof. Dr. Ing. R. KAMPE vom 13. Oktober 1933 bis 8. Jänner 1934 ständig durch etwa 200 ccm Natriumsilikomolybdatlösung strömen. Der erhaltene Niederschlag wurde durch Zentrifugieren in Spitzröhrchen gesammelt und über Calciumchlorid getrocknet. Beim Zentrifugieren setzten sich zwei Schichten ab, die untere dunkelbraun, die obere etwas heller. Die verbleibende Flüssigkeit wurde mit etwas Calciumchloridlösung versetzt, und der sich absetzende Niederschlag wiederum isoliert und getrocknet. Wir gingen bei der Gewinnung dieser zweiten Fraktion von der Vorstellung aus, daß das ausfallende Caesiumsilikomolybdat etwa vorhandene Ekacaesiumspuren mitreißen könnte.

Die röntgenspektrographischen Aufnahmen, die wir dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Doz. Dr. ORTNER, Radiumforschungsinstitut, Wien, verdanken, zeigten bei keiner Fraktion eine Linie, welche die Anwesenheit eines Elementes mit der Ordnungszahl 87 vermuten läßt.

Die ausgeführten Versuche wurden durch das Entgegenkommen der Herren Prof. Dr. Ing. R. KAMPE, Dir. Dr. H. LANG † und Ing. R. ZÖRKENDÖRFER ermöglicht.