

559. Joh. Pinnow:

Zur Darstellung tertiärer Aniline aus ihren Halogenalkylaten.

(Eingegangen am 8. November 1901.)

Im Ferienheft der Berichte, S. 3019, schreibt M. Scholtz: »Eine andere Methode der Abspaltung von Halogenalkyl aus einer Ammoniumverbindung habe ich gelegentlich anderer Untersuchungen beim Xylylendiäthylammoniumbromid angewandt, das durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak Bromäthyl verliert. — Diese Berichte 31, 1703 [1898]. — Denselben Weg schlug Pinnow ein, um tertiäre Aniline aus ihren Halogenalkyladditionsproducten zu gewinnen — Diese Berichte 32, 1401 [1899]. —« Hiernach könnte der Anschein erweckt werden, als wenn ich die Methode der Scholtz'schen Mittheilung ohne Quellenangabe entlehnt habe. Indessen dürfte ein Versehen vorliegen und hat M. Scholtz sicherlich meine beträchtlich vor seiner Abhandlung erschienenen Arbeiten — Diese Berichte 30, 2855 und 3111 [1897] — citiren wollen. Dieselben dürften ihm kaum entgangen sein, da auch Berichte 32, 1402 [1899] auf sie verwiesen ist.

560. F. Giesel: Ueber radioactive Stoffe.

(Eingegangen am 7. November 1901.)

Nach der ersten Veröffentlichung von K. A. Hofmann und Strauss: »Ueber radioactives Blei und radioactive seltene Erden«¹⁾ machte ich meine Bedenken²⁾ geltend, dass es schwerlich möglich sei, aus Erzquantitäten von ca. 100 g neue radioactive Stoffe aufzufinden oder gar schon ziemlich rein darstellen zu können. Ich glaubte vielmehr annehmen zu müssen, dass minimale Verunreinigungen mit den bekannten, intensiv radioactiven Körpern, welche unter diesen Umständen chemisch nicht einmal nachweisbar zu sein brauchen, oder aber inducirte Activität, die Veranlassung der Wirkung auf die photographische Platte sein könne.

Inzwischen haben nun in den folgenden Abhandlungen von Hofmann und Strauss über »Radioblei« Erweiterungen und Abänderungen stattgefunden³⁾. Da es Hofmann und Strauss aber trotz Verarbeitung grösserer Materialmengen nicht gelungen ist, die Activität bemerkenswerth steigern zu können, so schienen mir die Spectralbeobachtung und die Aequivalentgewichtsbestimmungen doch noch nicht so weit gesichert, um für die Annahme eines neuen Leucht-

¹⁾ Diese Berichte 33, 3062 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 33, 19, 3569 [1900].

³⁾ Diese Berichte 34, 8, 407, 907, 3033 [1901].

elementes zwingend zu sein, wenn nicht ganz besondere, von den bekannten radioactiven Elementen ganz abweichende Eigenschaften angegeben worden wären.

Dahin gehören als hauptsächlichste Punkte:

1) dass das geglühte Radiobleisulfat, wenn es nach einiger Zeit wirkungslos geworden war, durch Kathodenstrahlen sich wieder reactiviren lasse;

2) dass nur das Sulfat die Eigenschaft habe, die photographische Platte zu beeinflussen, während dies die übrigen untersuchten Verbindungen, die aber noch auf das Elektroskop wirken, nicht thun (latente Activität);

3) dass die dicke Glasschicht der photographischen Platte mindestens ebenso leicht wie dünnes Aluminiumblech durchdrungen werden sollte, und dass die Bromsilbergelatineschicht ein grosses Hinderniss sei.

Es war mir daher sehr erwünscht, dass ich an zwei kleinen Mustern mit der Bezeichnung »Radiobleisulfat«, welche ich Hrn. Professor Hofmann selbst verdanke, Beobachtungen anstellen konnte, die sich aber mit denen von Hofmann und Strauss und deren Folgerungen nicht deckten. Das erste Präparat erhielt ich Anfang dieses Jahres, das zweite, frisch dargestellte, vor ca. 3 Monaten.

Versuch 1. Nachdem das erste Präparat einige Zeit gelagert hatte, wurde ein Theil ca. 1 Stunde lang Kathodenstrahlen ausgesetzt. Die Prüfung mit Hülfe eines Quadrantenelektrometers der HHrn. Elster und Geibel zeigte jedoch zwischen dem bestrahlten und unbestrahlten Theil keinen Unterschied in der Wirkung, die an Intensität nicht diejenige der Pechblende erreichte.

Versuch 2. Später wurde das zweite Präparat mit den beiden ersten (sämmtlich in gleicher dünner Papierkapsel) auf die Schichtseite einer mit dünnem Aluminiumblech bedeckten photographischen Platte gelegt und 15 Stunden belassen. Es zeigte sich nach dem Entwickeln absolut kein Unterschied der Schwärzung der drei Silberbilder, der nach den Angaben von Hofmann und Strauss erwartet werden musste, wohl aber im Resultat völlige Uebereinstimmung mit dem Versuch 1 am Elektrometer.

Versuch 3. Der grösste Theil des ersten Präparates wurde nun in Carbonat verwandelt, ein kleiner Theil hiervon übrig behalten, der grösste Theil hiervon in Chlorid übergeführt und die Mutterlauge, welche nur geringe Mengen Blei mehr enthält, mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der übrig belassene Theil Radiobleisulfat wurde wie bei Versuch 2 mit dem Carbonat, Chlorid und Sulfid exponirt. Sämmtliche Präparate gaben annähernd denselben photographischen Effect, nur die minimale Menge Sulfid zeigte sich den anderen Präparaten

sehr überlegen. Nach Hofmann und Strauss hätte nur das Sulfat, nicht aber die übrigen Verbindungen wirken dürfen.

Versuch 4. Um dem Einwand zu begegnen, dass Hofmann und Strauss nicht Aluminiumblech, sondern eine Glasplatte als Schirm angewendet haben, wiederholte ich den vorstehenden Versuch, indem ich die Präparate auf die Glasseite der Platte legte, jedoch mit der Vorsicht, dieselbe in schwarzes Papier zu hüllen. Jetzt wurde innerhalb der 15 Stunden nicht der geringste Eindruck erzielt¹⁾. Das Resultat gestaltete sich aber sofort anders, wenn die Präparate direct der Glasseite aufgeschüttet oder in transparenter Papierhülle aufgelegt wurden. Die Schwärzung trat nur bei dem Sulfat, und zwar sehr deutlich, nicht aber beim Chlorid und Sulfid ein. Bei dieser Expositionsweise gab das erste Radiobleisulfat gegen das zweite auch einen entschiedenen Unterschied in der Schwärzung.

Als ein schwaches Radiumpräparat in schwarzer, für Licht undurchlässiger Papierumhüllung neben das in transparentem Pauspapier befindliche Radiobleisulfat der unbedeckten Glasseite der Platte aufgelegt wurde, zeigte sich auch jene von Hofmann und Strauss beschriebene und als Beweis für Abwesenheit von Radium in ihrem Radiobleisulfat herangezogene photographische Erscheinung, dass beim Entwickeln das Bild beim Radium zuerst von der Schiehtseite, das vom Radioblei zuerst von der Glasseite erschien.

Aus Versuch 1 und 2 geht hervor: »Das Radiobleisulfat verliert seine Becquerel-Strahlung in der ca. $\frac{3}{4}$ Jahr betragenden Versuchszeit nicht und wird nicht durch Kathodenstrahlen zu neuer oder verstärkter Becquerel-Strahlung veranlasst.«

Versuch 3 ergibt: »Sämmtliche Verbindungen und nicht das Sulfat allein wirken auf die photographische Platte.« Das scheinbar gegentheilige Resultat von Hofmann und Strauss findet seine Erklärung in deren Versuchsanordnung, welche eine Nebenwirkung durch Phosphoreszenzlicht nicht ausschliesst.

Versuch 4 ergibt mit dem vorhergehenden: »Das Radiobleisulfat sendet ein Gemisch von Becquerel- und Licht-Strahlen aus, welche constant durch die Ersteren erregt werden.« Bei angemessener Exposition durch Glas allein werden zunächst nur die Lichtstrahlen wirken und die Becquerel-Strahlen absorbirt werden, die bei sehr verlängerter Exposition natürlich schliesslich auch zur Einwirkung auf die photographische Schieht gelangen können. Bei Bedeckung des Glases mit schwarzem Papier oder Aluminium müssen die Lichtstrahlen gänzlich abgehalten werden und bei angemessener Exposition auch die Becquerel-Strahlen, die

¹⁾ Gleichzeitig mitexponirtes dünnes Stückchen Pechblende und metallisches Uran gaben erkennbare Bilder.

aber bei verlängerter Exposition, oder Ausschaltung der Glasplatte dann nur allein, wirken können.

Es erklärt sich jetzt auch die photographische Erscheinung beim Entwickeln, da beim Radium nur die Becquerel-Strahlen, beim Radiobleisulfat nur die Lichtstrahlen einwirkten und Letztere im Bromsilber ein viel grösseres Hinderniss finden als in der Glasplatte.

Dass radioactive Stoffe selbst in stärksten Verdünnungen im Stande sind, das Einbettungsmittel, wenn es dazu geeignet ist, zu constanter Phosphorescenz zu erregen, ist am Urankaliumsulfat bekannt, weniger dass die Phosphorescenz des Brombaryums noch deutlicher Spuren Radium darin verräth als das Elektroskop.

Ich habe nun in der That auch die Eigenphosphorescenz des Radiobleisulfates mit gut ausgeruhtem Auge gesehen, indessen ist das Phänomen so schwach, dass wohl nur ein geübtes und empfindliches Auge es bemerken wird.

Um zu zeigen, dass der Versuch von Hofmann und Strauss¹⁾ der künstlichen Mischung von Radium und Blei auch so eingerichtet werden kann, dass das Letztere daraus activ hervorgeht, ohne Radium darin chemisch nachweisen zu können, habe ich, analog einem früheren Versuche mit Wismuth²⁾, die Lösung der Salze 8 Tage stehen gelassen. Das abgetrennte Bleisulfid resp. das daraus dargestellte Jodid erregte den Leuchtschirm. Wie sich das voraussichtliche Zurückgehen der (inducirten) Activität des Bleies gestaltet und ob eine geringe Restwirkung verbleibt, konnte zur Zeit noch nicht ermittelt werden.

Nach Vorstehendem glaube ich sagen zu dürfen, dass der Beweis für Anwesenheit eines neuen radioactiven Elementes im Radioblei von Hofmann und Strauss auch heute noch nicht erbracht ist.

Anschliessend lasse ich meine weiteren Beobachtungen folgen.

Der von mir in Radiummutterlauge aufgefundene, nicht benannte radioactive Stoff³⁾, der sich wie Blei verhält, hat nach einem Jahre keine Abnahme seiner intensiven Strahlung erkennen lassen; er schliesst sich somit dem Radium und Actinium an.

Dem Polonium verbleibt nach Jahren noch eine geringe Restwirkung. Ein zweijähriges Curie'sches Präparat ergab nach 15-stündiger Exposition eine gute Schwärzung der Platte; ein gleichaltriges Präparat von mir eine geringere. Das anfangs rapide Zurückgehen der Wirksamkeit der Poloniumpräparate erfolgt später immer langsamer. Damit würde sich in Einklang bringen lassen, dass mein für Poloniumdarstellung benutztes Rohmaterial in Form von Chlorblei

¹⁾ Diese Berichte 34, 12, 3036 [1901].

²⁾ F. Giesel, Verh. d. D. phys. Ges. vom 5. Januar 1900.

³⁾ Diese Berichte 33, 19, 3570 [1900].

auch nach langer Zeit noch stark wirksame Präparate¹⁾ liefert. In der starken Verdünnung im Chlorblei scheint das Schwinden der Activität verlangsamt zu sein.

Die anfangs stärker, später nur schwach wirksamen, seltenen Erden der Cer-Gruppe²⁾ sind auf ca. 50 g angesammelt worden, so dass eine Trennung versucht werden konnte, die Cer, Lanthan, Didym als hauptsächlichste Bestandtheile erkennen liess. Alle Fractionen wirken innerhalb 5 Stunden mehr oder weniger auf die photographische Platte. Anfangs stark wirksame Präparate lassen sich in geringen Mengen erzielen, wenn man die salpetersaure Lösung mit Wasserstoff-superoxyd fällt (Thor). Da die Wirkung schnell abklingt, scheint Actinium nicht vorhanden zu sein.

An einem hochgradig wirksamen Radiumpräparat konnte ich einmal und das in eclatanter Weise, auf 20—30 cm den von Curie's beobachteten Ozongeruch andauernd wahrnehmen. Die Bedingungen seines Auftretens konnten ebenfalls nicht sicher festgestellt werden.

Bestätigen kann ich ferner, dass Wasser durch Radium stark activirt werden kann. Ich habe das Krystallwasser von ca. 0.5 g Radium-Baryumbromid in einer kleinen, dünnwandigen U-Röhre durch Erhitzen in den einen Schenkel überdestillirt und denselben dann von der Substanz abgeschmolzen. Der ganze Inhalt, also Wasser und Luft, brachte das Glasröhrchen zum Leuchten und erregte anfangs den Leuchtschirm stärker, als das nun vorübergehend in seiner Activität beeinträchtigte Salz. Dass die Wirkung nicht von etwa übergerissenem Radium herrührte, erwies sich durch das nach wenigen Tagen erfolgende Abklingen.

Nicht nur die meisten farblosen oder wenig gefärbten, festen Körper leuchten mehr oder weniger in intensiven Radiumstrahlen, sondern auch Flüssigkeiten, z. B. Wasser, besonders stark Petroleum; die leuchtende Zone dringt nicht tief in die Flüssigkeit ein.

¹⁾ Polonium kann nach meinem (diese Berichte 33, 10, 1667 [1900]) angegebenen Verfahren oder direct durch Extraction mit concentrirter Salzsäure aus dem Chlorblei gewonnen werden. Die Wirksamkeit ist frisch immer eine starke, mag das Product wesentlich aus Wismuth- oder Blei-Sulfid bestehen. Die einzelnen Wasserfractionen des Chlorbleies wirken alle gleichmässig auf die photographische Platte.

²⁾ Diese Berichte 33, 19, 3570 [1900].