

**598. K. A. Hofmann und E. Strauss: Ueber radioactive Stoffe.**

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. kgl. Acad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 27. November 1901.)

Hr. F. Giesel hat kürzlich <sup>1)</sup> über unsere physikalischen Versuche mit dem radioactiven Blei und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen Bemerkungen gemacht, welche uns zu folgender Erwiderung veranlassen.

Wir haben in unserer letzten Mittheilung <sup>2)</sup> ausdrücklich gesagt, dass von den verschiedenartigsten Verbindungen des Radiobleies nur das Sulfat photographisch (durch Glas hindurch) activ sei, dass aber auf das Elektroskop alle einwirken. Dies hat Hr. Giesel durch seinen Versuch 4 bestätigt, indem er sagt: »Die Schwärzung trat nur bei dem Sulfat, und zwar sehr deutlich, nicht aber beim Chlorid und Sulfid ein.« Da nun Radiumbaryum und auch Poloniumwismuth in verschiedensten Verbindungen durch Glas hindurch die Platte schwärzen, so schliessen wir, dass unser Radioblei weder Radium noch Polonium enthält. Durch Aluminiumblech freilich existirt zwischen den verschiedenen Radiobleisalzen kein bedeutender Unterschied in der photographischen Wirksamkeit. Aber dass bei der Prüfung durch Glas hindurch ein auffallender Unterschied unserer Bleipräparate von den bekannten Leuchtstoffen existirt, folgt aus unseren Versuchen und den Resultaten des Hrn. Giesel. Nun haben wir Mischungen von gewöhnlichem inactivem Bleisulfat mit Radiumbaryumsulfat und Poloniumwismuthsulfat durch Fällen resp. Eindampfen der gemischten Lösungen hergestellt und zwar in dem Verhältniss, dass die Präparate auf der Glasseite der photographischen Platte innerhalb 10 Stunden starke Schwärzung erzeugten. Dann digerirten wir eben dieselben Gemische mit überschüssigem Schwefelammonium 6 Stunden, filtrirten, wuschen mit Wasser, Alkohol und Aether und trockneten bei 100°. Als hierauf diese Substanzen auf der Glasseite exponirt wurden, war nach 10 Stunden der photographische Effect nicht erheblich verschieden von demjenigen, den die Sulfate vor der Behandlung mit Schwefelammonium erzeugt hatten.

Ganz anders dagegen verlief der Versuch mit unseren stärksten activen, nach der Kochsalzmethode <sup>3)</sup> bereiteten Radiobleisulfaten. Von diesen wurden zwei gegen die Glasseite der Platte innerhalb 10 Stunden als noch viel stärker wirksam befunden als die oben genannten Gemische. Als sie aber mit Schwefelammonium in der angegebenen Weise

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3772 [1901].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3037 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 3035 [1901].

digerirt und so in Sulfid verwandelt waren, zeigten sie innerhalb 15 Stunden durch Glas hindurch keine Wirkung mehr.

Wenn also einerseits gegen die Glasseite der Platte wirksame Mischungen von gewöhnlichem Bleisulfat mit z. B. Radiumsulfat durch Schwefelammoniumbehandlung ihre Wirksamkeit nicht verlieren, aber andererseits noch viel stärker active Radiobleisulfate durch dieselbe Operation (Schwefelammonium) erlöschen<sup>1)</sup>, so kann man doch nicht annehmen, dass diese Letzteren ihre Wirksamkeit einer Beimengung von z. B. Radium verdanken.

Um nun diesen Einwand noch auf andere Weise zu prüfen, haben wir vor 4 Wochen die stärkst activen Radiobleisulfate, die wir im Laufe des Sommersemesters hergestellt hatten<sup>2)</sup>, mit Schwefelammonium in Sulfid verwandelt und dieses durch Eindampfen mit Salzsäure in Chlorid übergeführt. Beim darauf folgenden Auskochen mit Wasser mussten Radium als Sulfat, Polonium-Wismuth als Oxychlorid zurückbleiben, falls diesen die Activität unserer Präparate zuzuschreiben war. Aber wir fanden den Rückstand<sup>3)</sup> nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure bis 350° fast ganz inactiv; dagegen erhielten wir aus dem Filtrate der Chloridlösung nach der loc. cit. erwähnten Methode äusserst stark actives<sup>4)</sup>, röthlich gefärbtes Radiobleisulfat. Also können weder Radium noch Polonium in unseren stärkst activen Radiobleipräparaten enthalten sein. Dass man übrigens Radium von Blei durch die von uns stets angewandte Schwefelwasserstoff-Fällung vollständig trennen könne, giebt Hr. Giesel selbst zu, da er auf S. 3775 sagt, er habe aus einem Radium-Blei-Salzgemisch Bleisulfid von »inducirter«, also nicht durch Beimengung von Radium verursachter Activität erhalten. Warum sollten wir dann nicht im Stande sein, nach derselben Methode wie Giesel, nämlich durch Schwefelwasserstoff-Fällung, Radium und Blei vollständig zu trennen? Unsere neuesten Präparate wurden dreimal nach dieser Methode behandelt und waren dennoch sehr stark wirksam.

Der von Giesel aufgestellten Behauptung: wir hätten die Activität unserer Materialien nicht bemerkenswerth steigern können, müssen wir widersprechen. Durch dreimalige Anwendung unserer Kochsalzmethode<sup>5)</sup> haben wir den photographischen Effect auf eine Höhe gebracht, wie sie nur durch Radiumpräparate noch übertroffen werden

<sup>1)</sup> Natürlich nur, solange sie Sulfid bleiben. Denn führt man Letzteres wieder in Sulfat über, so ist die Wirksamkeit wieder hergestellt.

<sup>2)</sup> Nach der Methode, die wir kürzlich mittheilten; diese Berichte 1901, 3035.

<sup>3)</sup> Dieser Rückstand war der Analyse nach nur gewöhnliches Bleisulfat, dass sich der Umsetzung durch Schwefelammonium entzogen hatte.

<sup>4)</sup> Gegen die photographische Platte.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 1901, 3035.

kann. Die Muster, die Hr. Giesel von uns früher erhalten hat, sind kaum  $\frac{1}{3}$  so stark wie die in neuester Zeit von uns dargestellten. Dass aber schon jene stark auf die Platte wirkten, sagt Hr. Giesel selber (S. 3774): »Das Sulfid zeigte sich (durch Aluminiumblech) sehr überlegen« und: »die Schwärzung trat nur bei dem Sulfat (durch Glas) und zwar sehr deutlich ein«.

Nur in einem Punkte bedürfen unsere früheren Angaben eines Zusatzes: Nämlich, dass wir nicht mit Sicherheit angeben können, in welcher Zeit und unter welchen Bedingungen unsere Sulfate ihre Wirksamkeit verlieren. Alle wirklich kräftigen Sulfate sind auch trotz 5–6 Monate langer Aufbewahrung in verschlossenen Gefässen noch wirksam geblieben. Dagegen erhielten wir wie früher so auch kürzlich aus Materialien, die drei Monate als Chloride unter Wasser in mit Papier bedeckten Bechergläsern aufbewahrt worden waren und die schon früher mit Kochsalzlösung extrahirt wurden, durch erneute Behandlung mit Chlornatrium, Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure etc. cf.<sup>1)</sup> zwei photographisch (durch Glas) inactive Sulfate, die nach Behandlung mit Kathodenstrahlen<sup>2)</sup> sehr deutlich wirksam waren.

Hr. Giesel hat unsere noch activen Muster (eines davon war von uns mit Kathodenstrahlen geladen worden) durch Kathodenstrahlen nicht verstärken können. Dies ist selbstverständlich, denn über ein gewisses Maass hinaus lassen sich solche, noch verhältnissmässig viel gewöhnliches Blei enthaltende Präparate nicht laden. Wenn aber Hr. Giesel weiterhin in dieser Richtung Versuche anstellen will, so bitten wir ihn, sich dazu desselben Apparates bedienen zu wollen, den wir <sup>3)</sup> beschrieben haben, da in der Intensität und auch vielleicht in der Art der Kathodenstrahlen selber Verschiedenheiten möglich sind, sodass unter verschiedener Anordnung ausgeführte Versuche nicht vergleichbare Resultate liefern werden.

Mit dem Satze, den Hr. Giesel aus seinen Experimenten folgert: »Das Radiobleisulfat sendet ein Gemisch von Becquerel- und Lichtstrahlen aus, welche constant durch die Ersteren erregt werden« sind wir einverstanden; es ist dies für uns eine wichtige Bestätigung unserer eigenen Ansichten über das Radiobleisulfat. Welches Element die Activität des Radiobleisulfates bewirkt, lässt sich zur Zeit noch nicht mit Bestimmtheit entscheiden<sup>4)</sup>. Dass aber eine Beimengung von Radium oder Polonium im Sinne Giesel's die Ursache der Wirksamkeit unserer Bleipräparate sein könne, dürfen wir nach dem Vorhergehenden und nach Giesel's eigener Bemerkung verneinen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3036 [1901].

<sup>2)</sup> Die von uns stets gebrauchte Apparatur s. diese Berichte.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 407 [1901].

<sup>4)</sup> cf. unsere Arbeit diese Berichte 34, 910 [1901].

Hr. Giesel schreibt nämlich auf S. 3775 »von einem nicht benannten radioactiven Stoff, der sich wie Blei verhält und den er in Radiummutterlaugen aufgefunden habe«. »Dieser schliesst sich somit dem Radium und Actinium an«, ist also nicht identisch mit diesen Körpern.

Damit hebt Hr. Giesel selbst seine Einwände gegen die Existenz eines von Radium oder Actinium (auch Polonium) verschiedenen Radiobleies auf.

Unser Radioblei wurde wie Giesel's Präparat aus Pechblende hergestellt und ist wie dieses durch Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure fällbar, verhält sich also, was wir stets betonten, analytisch wie Blei. Hervorheben müssen wir, dass unsere erste Arbeit über radioactives Blei (diese Berichte 33, 3126) 2 Monate vor Giesel's erster diesbezüglicher Bemerkung (diese Berichte 33, 3570) erschien, dass also wir zuerst die Existenz eines dem Blei nahestehenden radioactiven Stoffes nachgewiesen haben.

### 599. Theodor Posner: Ueber einige neue Condensationsreactionen der Diketone.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 23. November 1901.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> veröffentlichte ich Versuche über das Verhalten der Diketone gegen Mercaptane. Diese Untersuchung, über deren Fortsetzung binnen kurzem berichtet werden wird, hat, wie schon damals erwähnt wurde, Anlass zur Beobachtung einer bestimmten Gesetzmässigkeit gegeben, die sich auch noch in anderen analogen Fällen, bei den Ketosäuren<sup>2)</sup>, als gültig erwiesen hat. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die normale Condensirbarkeit der Ketogruppe mit Mercaptanen nach ganz bestimmten Regeln abgeschwächt oder ganz aufgehoben wird, wenn sich im selben Molekül eine zweite Carbonylgruppe, sei dieselbe ebenfalls Ketogruppe oder Bestandtheil einer Carboxylgruppe, in nicht zu grosser Entfernung ( $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung) befindet und zugleich in einer der ersten Ketogruppe benach-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2983 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2643 [1901]. Bei der Zusammenstellung dieser Arbeit war es mir entgangen, dass zwei der dort beschriebenen Verbindungen:  $\beta$ -Dithiobenzylbuttersäureester und  $\beta$ -Thiobenzylisocrotonsäure bereits von Autenrieth (diese Berichte 29, 1648 [1896]) früher dargestellt sind, was ich hierdurch berichtigen möchte.