

b) 1-Phenyl-3-*p*-Tolyloxyformamidin.

Wie im vorigen Falle kamen gleiche Moleküle des Aethers und der Base in Anwendung. Da nur wenig Material zur Verfügung stand, wurde auf die Isolirung des Oxyamidins verzichtet und dasselbe nur mittelst der blauen Eisenreaction, sowie durch das charakteristische Kupfersalz nachgewiesen. Letzteres ist von etwas hellerer Farbe als das Kupfersalz des vorigen Acylhydroxylamins, im Uebrigen jedoch diesem zum Verwechseln ähnlich.

0.3063 g Subst.: 0.0459 g CuO.

(C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cu. Ber. Cu 12.38. Gef. Cu 11.90

Das zur Analyse verwendete Präparat war aus Toluol umkrystallisirt und schmolz bei ca. 248°.

Hrn. cand. chem. Streitberger habe ich für seine freundliche Unterstützung bei Herstellung des Ausgangsmaterials bestens zu danken.

## 234. K. A. Hofmann: Ueber radioactive Stoffe.

## I. Ueber radioactives Blei, in Gemeinschaft mit Hrn. V. Wöflfl.

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. April 1902.)

Nach unseren früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> enthält das aus den Uranmineralien (namentlich Pechblende und Bröggerit) abgeschiedene Blei eine radioactive Beimengung, die wie das Blei selber durch Schwefelsäure und auch durch Schwefelwasserstoff fällbar ist. Um die wirksame Substanz zu concentriren, kann man das Bleichlorid mit 2 pCt. Salzsäure enthaltender Kochsalzlösung (5—10 pCt. Chlornatrium) extrahiren, wobei die Activität in den leichtest löslichen Theilen sich anhäuft. Aus diesen erhält man durch Fällen mit Hydrazin und Kalilauge in der Hitze ein Gemenge von Wismuth und einer unbekanntnen Substanz mit dem sehr stark activen, bleiähnlichen Bestandtheil, der sich nach den loc. cit. angegebenen Verfahren weiter reinigen lässt.

Viel bequemer und schneller als auf diesem Wege gelangt man zu Radiobleipräparaten von stärkster Wirksamkeit durch Lösen des Bleichlorides<sup>2)</sup> in 10-procentiger Natriumthiosulfatlösung bei 5—10° und Stehenlassen des Filtrats bei Zimmertemperatur. Hierbei

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 3126 [1900], **34**, 8, 407, 907, 3033, 3970 [1901].

<sup>2)</sup> Dieses muss aus dem durch vorherige Fällung mit Schwefelsäure und mit Schwefelwasserstoff von den anderen Bestandtheilen der Mineralien gereinigten Material bereitet werden.

findet eine langsam fortschreitende freiwillige Zersetzung des gelösten Doppelsalzes statt, und es fällt schwarzes, sehr stark actives Sulfid aus. Dieses wird nach je 4 Tagen abfiltrirt, bis die späteren Ausscheidungen am Elektroskop eine verminderte Wirksamkeit zeigen. Die so erhaltenen Fällungen führt mau durch Eindampfen mit Salzsäure in Chlorid über und wiederholt mit diesem, wenn nöthig, die erwähnte Procedur. Wir erhielten aus 50 g Chlorblei (aus Pechblende und Bröggerit stammend) 0.3 g Sulfid von einer Entladungsdauer = 9 Sec. (Elektroskop ohne Substanz = 3 Min. 40 Sec.).

Zur definitiven Trennung dieses Materials von Polonium, Radium etc. lösten wir das aus dem Sulfid hergestellte Chlorid in 0.5-procentiger Salzsäure, wobei nur sehr geringe Mengen einer schwach activen Substanz zurückblieben, und fällten mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 60° war die Activität dieses Sulfides (= 10 Sec.) ungeschwächt. Auch durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Auswaschen mit 10-procentiger Schwefelsäure (hierbei ging nichts in Lösung) wurde die Wirksamkeit nicht vermindert.

Um nun diese einwandfrei bewerthen zu können, zogen wir Radiumpräparate in den Vergleich. Hierzu diente das von der Firma de Haën käufliche Radiumbromid (bezeichnet: radioactive Substanz einfach, Preis 10 Mark pro g). Dieses zerlegten wir durch Krystallisation in 4 Fractionen, deren erste als Sulfat das Elektroskop in 10 Secunden entlud, während die letzte diesen Effect in 40 Secunden ausübte. Unter denselben Bedingungen und in derselben Menge angewendet, zerstreute das nach dem beschriebenen Verfahren gewonnene Radiobleisulfat in 8 Secunden. Die photographische Wirksamkeit dieses Sulfates durch Glas und durch Aluminiumblech stand gleichfalls nicht zurück hinter der des Radiumsulfates (1. Fraction). Auch das Sulfid wirkte durch Aluminiumblech und durch sehr dünnes Glas (Reagircylinder) äusserst stark auf die Platte.

Ein Vergleich mit Poloniumpräparaten<sup>1)</sup> erscheint uns nicht zulässig, da diese ein auffallendes Missverhältniss zwischen der Wirksamkeit am Elektroskop und dem photographischen Effecte durch Glas oder Guttapercha zeigen. So schwärzte z. B. ein Poloniumoxychlorid von 30 Secunden Entladungsdauer, gegen 2 Minuten 50 Secunden bei Elektroskop allein, durch ein dünnes Guttaperchahäutchen hindurch in 20 Stunden die Platte nicht, während ein radioactives Bleisulfid (das wegen seiner schwarzen Farbe nicht leuchtet, also nicht phosphorescirt) von 42 Secunden Entladungsdauer, auf dieselbe Art geprüft, äusserst heftig wirkte. Ein ähnliches Resultat<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> cf. Giesel, diese Berichte 35, 105 [1902].

<sup>2)</sup> s. a. Hofmann und Strauss, diese Berichte 34, 3034 [1901].

ergab sich, als wir die Substanzen durch ein sehr dünnes Glasplättchen von der photographischen Schicht trennten. Ueberhaupt sind radioactive Bleisulfate auch dann noch durch Glas und dünnes Aluminiumblech hindurch photographisch sehr deutlich wirksam, wenn das beigemengte gewöhnliche Bleisulfat den activen Bestandtheil so sehr verdeckt, dass am Elektroskop eine Zerstreung elektrischer Ladungen nicht mehr mit Sicherheit nachgewiesen werden kann.

Die Frage, ob die Activität des Radiobleies nur eine inducirte oder ob sie eine primäre sei, müssen wir im letzteren Sinne beantworten, weil die Wirksamkeit sich wieder ersetzt, wenn die durch physikalische oder chemische Einflüsse geschwächten Präparate längere Zeit in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Zunächst beobachteten wir in Gemeinschaft mit Hrn. E. Strauss, dass mehrere Sulfate nach monatelangem Liegen in verstopften Röhrchen viel stärker auf die photographische Platte wirkten als vorher. Sodann zeigte es sich, dass frisch gefällte Sulfide gleich nach dem Trocknen am Elektroskop langsamer zerstreuten als nach mehrtägigem trockenem Aufbewahren. Beispielsweise führten wir ein nach dem früheren Verfahren<sup>1)</sup> bereitetes Sulfid (Entladungsdauer = 1 Minute 30 Secunden; Elektroskop allein = 4 Minuten 25 Secunden) in Chlorid über und liessen hiervon einen Theil (a) in Wasser gelöst 2 Monate lang lose bedeckt bei 10–15° stehen; einen anderen Theil (b) erhitzen wir mit 5-procentiger Salzsäure während dieser Zeit (tagsüber) zum Sieden. Die aus den filtrirten Flüssigkeiten gefällten Sulfide entluden gleich nach dem Trocknen (bei 60°) in 3 Minuten 5 Secunden (a) und 3 Minuten 25 Secunden (b) gegenüber 3 Minuten 30 Secunden (Elektroskop allein). Nach 14-tägigem Aufbewahren in verstopften Röhrchen entlud (a) in 2 Minuten 20 Secunden und (b) in 3 Minuten gegenüber 4 Minuten 30 Secunden (Elektroskop allein). Hieraus folgt, dass bei Anwesenheit von Wasser eine bedeutende Verminderung der Wirksamkeit eintreten kann (wahrscheinlich nimmt das Wasser, wie dies bei Radiumpräparaten<sup>2)</sup> schon nachgewiesen wurde, einen Theil der Activität als inducirte mit sich fort), dass sich diese aber allmählich wieder ersetzt.

Um die maximale Activität zu erreichen, müssen die Radiobleipräparate längere Zeit in verstopften Röhrchen trocken aufbewahrt werden.

Dass durch intensive Kathodenstrahlen die Wirksamkeit geschwächt activer Bleisulfate gegen die photographische Platte in wenigen Minuten gesteigert oder auch erst herbeigeführt werden kann, haben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3035 [1901].

<sup>2)</sup> cf. Giesel, diese Berichte, 34, 3776 [1901].

wir schon früher<sup>1)</sup> mitgetheilt. Jetzt müssen wir hinzufügen, dass hierbei auch die Fähigkeit, negativ elektrische Ladungen zu zerstreuen, wächst. Diese Versuche wurden angestellt mit Sulfaten, die aus den nach wiederholtem Umkrystallisiren von schwach activem Chlorblei in reinem Wasser leichter löslichen Chloriden stammten; z. B. entlud die eine unbestrahlte Hälfte eines Sulfates in 3 Minuten 55 Secunden, die andere bestrahlte Hälfte derselben Substanz, 2 Minuten danach geprüft, in 2 Minuten 50 Secunden, ohne dass sich während des Versuches die Entladungsdauer des unbesetzten Elektroskopes (= 7 Minuten) geändert hatte. Parallel hierzu wurden andere Sulfate ähnlicher Darstellung geprüft: unbestrahlt 3 Minuten 20 Secunden; bestrahlt 2 Minuten 30 Secunden, ferner: unbestrahlt 2 Minuten 15 Secunden, bestrahlt 1 Minute 37 Secunden. In den übrigen Fällen waren die Unterschiede geringer, in einigen sogar kaum nachweisbar, aber niemals wirkte die bestrahlte Substanz langsamer als die unbestrahlte. Im Hinblick auf die Arbeiten von Mac Lennan<sup>2)</sup> luden wir das Elektroskop stets negativ, sodass also die eventuelle negative statische Ladung der Substanz (von den Kathodenstrahlen herrührend) den erwähnten Effect nicht bewirken konnte.

Die ausführliche Mittheilung über diese und damit zusammenhängende Arbeiten der HHrn. Korn und Strauss wird an anderem Orte erfolgen.

Die Fähigkeit, die Activität wieder zu ersetzen, besitzt nach den Versuchen von Becquerel<sup>3)</sup> auch das Uran. In Gemeinschaft mit Hrn. Zerban wurde Uranoxyduloxyd aus sorgfältigst gereinigtem Material hergestellt und hiervon 2 g, in Salpetersäure gelöst, mit 40 g Chlorbaryum in der entsprechenden Menge Wasser gemischt. Nach 2 Tagen fällten wir das Baryum mit Schwefelsäure und schieden aus dem Filtrate das Uran durch Ammoniak aus. Nach dem Verglühen war dieses sowohl am Elektroskop wie auf der photographischen Platte (durch eine dünne Kautschuklamelle von der Schicht getrennt) unwirksam. Aber schon nach 2-tägigem Verweilen in einem verstopften Röhrchen zeigte das Präparat, nach den erwähnten Methoden geprüft, deutliche Activität. Ganz ähnlich war das Resultat, als wir das Uran durch Wismuth (40 g Nitrat auf 2 g Uranoxyduloxyd) activirten. Auch in diesem Falle wurde das Präparat in 2 Tagen wieder merklich activ.

Ueber die Activirbarkeit an sich unwirksamer Stoffe durch Uran sei unserer früheren Mittheilung<sup>4)</sup> hinzugefügt, dass ausser Thor auch andere seltene Erden, wie Erbium-, Didym-, Cer- und Lanthan-Oxyd

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 407 3970 [1901].

<sup>2)</sup> Philosophical Magazine No. 14, 197 ff. [1902].

<sup>3)</sup> Compt. rend. 133, 977.      <sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 532 [1902].

deutlich, Yttria aber nur schwach inducirt werden konnten. Von den alkalischen Erden liessen sich, ausser Baryum-Oxyd, auch Calcium- und Strontium-Oxyd activiren, wenn diese vom Uran durch Fällung mit Ammoniumoxalat getrennt wurden. Beryll- und Zirkon-Erde erhielten wir nach der Scheidung durch überschüssige Lauge resp. durch Natriumthiosulfat neben dem activen Uran in unwirksamen Zustände zurück.

Gewöhnliches Blei lässt sich mit activem Uran schwach induciren, wenn es aus dem Lösungsgemisch mit Schwefelsäure herausgefällt wird, nicht aber, wenn die Trennung durch Kalilauge bewirkt wird. Das aus dem alkalischen Filtrate abgeschiedene Bleisulfat war inactiv.

### 235. C. A. Browne jr. und B. Tollens<sup>1)</sup>: Ueber die Bestandtheile des Mais-Marks und des Hollunder-Marks und das gleichzeitige Vorkommen von Araban und Xylan in den Pflanzen.

(Eingeg. am 1. April 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

#### A. Einleitung und Uebersicht.

Interessant war es, der Untersuchung auf Pentosane, welche in dem hiesigen agricultur-chemischen Laboratorium seit längerer Zeit ausgeführt wird, zwei Substanzen zu unterwerfen, welche in dieser Hinsicht bisher wenig bearbeitet worden waren.

Es sind dies das allbekannte Hollundermark von *Sambucus nigra* L. und das Mark von Maisstengeln.

Das Mark der getrockneten Stengel von *Zea Mais* L. bildet nach Wiley<sup>2)</sup> ungefähr  $\frac{1}{5}$  des Gewichts der Stengel und hat ausser dem botanischen und chemischen Interesse in neuerer Zeit noch dadurch an Wichtigkeit gewonnen, dass es in grob gemahlenem und dann zu Platten zusammengepresstem Zustande zur Füllung der doppelten Wände von Kriegsschiffen empfohlen wird, weil es als Stosskissen wirken soll, und weil durch Projectile hervorgebrachte Löcher der Schiffe sich durch Aufquellen des Marks im eindringenden Wasser wieder schliessen sollen.

Unsere Untersuchung erstreckte sich hauptsächlich auf die etwaigen Pentosane der beiden Markarten.

Browne prüfte die Marke mit den in der Pflanzenanalyse gebräuchlichen Reagentien auf allgemeine Bestandtheile, und wir unterwarfen sie dann der Hydrolyse. Es gelang uns, in den hierbei er-

<sup>1)</sup> Auszug aus der Göttinger Dissertation von Dr. C. A. Browne jr. 1901.

<sup>2)</sup> Bulletin Nr. 50 des U. S. Department of Agriculture.