

Wir haben daher zur Prüfung der Hazura'schen Ansicht untersucht, ob Ammoniumpermanganat, in neutraler Lösung auf Oelsäure, bezw. ölsaures Ammoniak einwirkend, trotz der Abwesenheit des hydrolysirend wirkenden Kalis bezw. Natrons, dennoch eine Dioxystearinsäure durch Oxydation der Oelsäure zu bilden vermag. Der Versuch ergab in der That, dass auch Ammoniumpermanganat erhebliche Mengen Dioxystearinsäure aus Oelsäure entstehen lässt, wenn auch im Ganzen der noch weiter zu studirende Reactionsverlauf sich etwas anders gestaltet als bei der Einwirkung des Kaliumpermanganats in anfänglich neutraler Lösung, wobei sich bekanntlich auch mit dem Beginn der Oxydation freies Alkali bildet.

Die Bildung der Dioxystearinsäure ist also nicht von der Hydrolyse eines oxydirten Zwischenproducts durch Alkali abhängig, wie dies Hazura annimmt. Man kann vielmehr auch die Anlagerung von 2 Hydroxylionen an die doppelte Bindung der Oelsäure im Sinne Wagner's annehmen.

Erwähnt sei, dass eine der oben beschriebenen Ketoxystearinsäure isomere Säure von Goldsobel<sup>1)</sup> aus Ricinestearolsäure durch Einwirkung von Vitriolöl erhalten wurde; der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei 84–85°.

Wie bei der Oelsäure wollen wir auch den Verlauf der Oxydation bei Elaidinsäure, Linolsäure und anderen ungesättigten Säuren in anfänglich neutraler Lösung durch Permanganat studiren.

Ueber diese Versuche wird später berichtet werden.

#### 453. W. Marckwald: Ueber den radioactiven Bestandtheil des Wismuths aus Joachimsthaler Pechblende. III<sup>2)</sup>.

[Aus dem II. chem. Universitätslab. zu Berlin; vorgetr. i. d. Sitz. am 13. Juli vom Verfasser.]

##### I. Ueber das Radiotellur.

In früheren Mittheilungen hatte ich gezeigt, dass aus der salzsauren Lösung des radioactiven Wismuthchlorides, wie es aus Joachimsthaler Pechblende gewonnen wird, der radioactive Bestandtheil auf zweierlei Weise vom Wismuth abgeschieden werden kann. Beim Eintauchen von metallischem Wismuth oder Antimon in die Lösung schlägt sich der active Bestandtheil, vermischt mit mancherlei anderen Stoffen, auf dem Metall nieder, durch Zinnchlorür wird er in reinerem Zustand als

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3123 [1894].

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte 35, 2285 und 4239 [1902]; s. a. Chemiker-Ztg. 26, 895 [1902].

feiner schwarzer Niederschlag ausgefällt. Wegen der völligen Uebereinstimmung des letzteren Productes mit dem Tellur in allen seinen Eigenschaften — abgesehen von der Radioactivität — hatte ich es vorläufig als Radiotellur bezeichnet.

Durch Verarbeitung von 6 Kilo Wismuthoxychlorid, welche etwa 2000 Kilo Plechblende entstammen, habe ich 1.5 g von diesem Radiotellur gewonnen. Die weitere Untersuchung hat gezeigt, dass es fast vollständig aus gewöhnlichem Tellur besteht, sodass der radioactive Bestandtheil sicher nur Bruchtheile eines Procentes ausmacht. Zur Abtrennung des Tellurs wurde das Metall in das Chlorid verwandelt, und aus nicht zu stark salzsaurer Lösung durch Hydrazinchlorhydrat<sup>1)</sup> das Tellur gefällt. Dieses ist dann zwar noch erheblich activ, es genügt aber, die Fällung einmal zu wiederholen, um fast inactives Tellur zu gewinnen.

Das Filtrat enthält die active Substanz, noch verunreinigt durch Wismuth, Zinn und etwas Tellur. Wenn man die Lösung, nachdem man sie eingeeengt hat, mit einem Tropfen Zinnchlorürlösung versetzt, so scheidet sich beim Digeriren auf dem Wasserbade ein ganz geringfügiger dunkler Niederschlag ab, der auf dem Filter gesammelt werden konnte. Sein Gewicht betrug 4 Milligramm. Ich habe keineswegs die Ueberzeugung, dass dieses Product nun völlig einheitlich ist. Bei der grossen Kostbarkeit des Materiales habe ich aber geglaubt, von einer weiteren chemischen Untersuchung vorläufig abstehen zu sollen, bis mir die Beschaffung grösserer Mengen ermöglicht ist.

Das Filtrat von der Zinnchlorürfällung enthält noch kleine Mengen der activen Substanz, auch wenn die Filtration mehrfach wiederholt wird, vermuthlich in colloidalen Lösung. Dafür sprechen die folgenden Beobachtungen. Wenn man zu einem Theil des Filtrats einige zehntel Milligramm telluriger-Säure in wässriger Lösung fügt, so reisst die durch das überschüssige Zinnchlorür entstehende Tellurfällung die active Substanz vollständig nieder. Taucht man in einen anderen Theil des Filtrates einen Wismuthstab, so wird er auch bei längerer Einwirkung nur schwach activ; setzt man aber zuvor einige Tropfen Bromwasser hinzu, um das Zinnchlorür zu oxydiren und etwaiges colloidal gelöstes Metall in Bromid zu verwandeln, so schlägt sich die active Substanz vollständig auf dem Metallstab nieder, und er wird höchst activ. Diese Erscheinung ist sehr zu beachten, wenn man die active Substanz aus einer Lösung abscheiden will, welche viel Wismuth, aber kein Tellur enthält, wovon weiter unten noch die Rede sein wird.

---

<sup>1)</sup> A. Gutbier, diese Berichte 34, 2724 [1901].

Die active Substanz löst sich leicht in kalter, verdünnter Salpetersäure. Durch Abdampfen der Säure und Aufnehmen des Rückstandes mit Salzsäure erhält man die Lösung des Chlorides, aus welcher man durch Eintauchen von Metallplatten aus Kupfer, Zinn, Antimon u. s. w. die active Substanz in feinsten Vertheilung niederschlagen kann. Um die Wirksamkeit solcher Niederschläge zu charakterisiren, sei hier nur angeführt, dass auf einer Kupferplatte von 4 qcm Oberfläche ein Niederschlag von etwa  $\frac{1}{100}$  mg ausreicht, um bei Annäherung an den Zinkblendeschirm dessen Leuchten einem Auditorium von mehreren hundert Personen sichtbar zu machen.

Wenn diese Substanz auch in viel geringerer Menge als das Radium in der Pechblende enthalten ist, so bereitet ihre Abscheidung andererseits, nachdem einmal ein geeigneter Weg aufgefunden ist, deswegen geringere Schwierigkeiten, weil hierzu chemische Reactionen zu Gebote stehen, welche vorläufig für die Trennung des Radiums vom Baryum noch fehlen.

Für die Beschaffung des kostbaren Ausgangsmateriales, das zur Ausführung dieser Untersuchung gedient hat, hat mir die Königliche Akademie der Wissenschaften zu Berlin in dankenswerther Weise die Geldmittel gewährt.

## II. Ueber Polonium.

Unter obigem Titel sind meiner letzten Abhandlung mehrere Veröffentlichungen gefolgt, auf deren Inhalt ich kurz einzugehen genöthigt bin. Frau S. Curie<sup>1)</sup> verwarft sich dagegen, dass ihre gelegentliche Bemerkung: »Le Polonium n'est qu'une espèce de bismuth actif« so aufzufassen sei, als ob sie es aufgegeben habe, im Polonium ein neues Element zu suchen, und theilt einige von ihr neuerdings beobachtete Reactionen mit, welche das nach ihren Fractionirungsverfahren angereicherte Polonium, abweichend vom Wismuth, zeigt. Was den ersten Punkt anlangt, so ist es wohl überflüssig zu betonen, dass mir jede Verkleinerung der unsterblichen Verdienste, welche sich das Ehepaar Curie um die Entdeckung der neuen radioactiven Elemente erworben hat, durchaus fern lag, als ich jenen Satz citirte.

Die neuen Beobachtungen der Frau Curie über die Eigenschaften ihres angereicherten Poloniums bestätigen die von mir schon früher gehegte Vermuthung, dass diese Substanz mit dem Radiotellur keineswegs identisch ist. Das Polonium giebt beim Fällen der salpetersauren Lösung mit Wasser in Säuren unlösliche Niederschläge von weisser oder gelber bis brauner Farbe, ein durchgreifender Unterschied

<sup>1)</sup> Physikalische Zeitschrift 4, 234.

gegenüber dem Radiotellur, der von weit grösserer Bedeutung ist, als die Inconstanz des Strahlungsvermögens des Poloniums. Ob dieses Curie'sche Polonium nicht vielleicht auch von dem Radiotellur enthält, ist eine Frage, die zu prüfen den Entdeckern des Poloniums überlassen bleiben muss.

Von F. Giesel sind neuerdings zwei Abhandlungen über diesen Gegenstand erschienen. Die erste<sup>1)</sup> bestätigt im Wesentlichen meine früheren Beobachtungen, soweit sie sich auf die Erzeugung eines radioactiven Niederschlages auf Wismuthstäbchen beziehen.

In einer Fussnote weist der Autor darauf hin, dass auch Platin, Gold und Palladium beim Eintauchen in die Poloniumlösung in schwächerem Grade radioactiv werden, lässt aber die Frage noch offen, ob analoge Reactionen wie beim Wismuth vorliegen. Dass diese am Platin von mir schon früher beobachtete Erscheinung, die übrigens auch Tellur zeigt, auf ganz anderen Ursachen beruht, ergibt sich daraus, dass alle die genannten Stoffe auch bei längerer Berührung mit der Lösung die Activität des gelösten nicht merklich vermindern, während Wismuth den gesamten Träger der Activität aus der Lösung ausscheidet.

Giesel hat im Polonium Tellur nicht nachweisen können und die Zinnchlorürreaction nicht erhalten. Dieser Misserfolg beruht nur auf dem Fehlen des Tellurs. Ich habe von der Chininfabrik Braunschweig, welche Hr. Giesel leitet, »Polonium« bezogen. Ein Gramm des Oxychlorides wurde in Salzsäure gelöst und mit einem Tropfen Zinnchlorürlösung versetzt. Auch nach längerer Digestion trat kein sichtbarer Niederschlag ein, als aber die Lösung filtrirt wurde, konnte man auf dem Filter eine deutliche Braunfärbung wahrnehmen. Nach dem Auswaschen war nun das Filter in höchstem Grade radioactiv und meinem stärksten Präparate völlig gleichwerthig. Das Filter roch stark nach Ozon und zerfiel im Laufe von einigen Wochen vollständig. Zum Filtrat wurde, wie oben geschildert, eine Spur telluriger Säure gefügt, um den Rest der radioactiven Substanz nieder zu reissen. Das nunmehr aus der Lösung abgeschiedene Wismuth zeigte nur noch geringe  $\alpha$ -Strahlung, dagegen schien die  $\beta$ -Strahlung nicht sehr erheblich vermindert.

In seiner soeben erschienenen Abhandlung: Ueber Polonium und die inducirende Eigenschaft des Radiums<sup>2)</sup> theilt Giesel eine Beobachtung mit, welche ihm geeignet erscheint, die Poloniumfrage in ein neues Licht zu rücken. Durch Eintauchen eines Wismuthstückchens in Radiumbromidlösung erhielt er stark  $\alpha$ -strahlendes Metall. Da-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 728 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 2368 [1903].

durch dass Giesel diese Beobachtung in Zusammenhang mit den meinigen bringt, wird der Eindruck hervorgerufen, als ob die Activität in beiden Fällen die gleiche Ursache haben könne. Dies ist indessen keineswegs der Fall.

Der von Giesel beschriebene Versuch ist von mir schon vor längerer Zeit angestellt worden. Freilich besitze ich bei weitem nicht so starke Radiumpräparate wie Giesel. Aber auch bei Anwendung eines Präparates von etwa 1 pCt. Radiumgehalt nimmt ein eingetauchtes Wismutstäbchen kräftige Activität an. Die Stärke der Strahlung ist allerdings mit derjenigen meines stärksten Radiotellurs nicht in Vergleich zu ziehen. Diese Erscheinung ist nun offenbar völlig analog mit der oben besprochenen, die Giesel und ich beim Eintauchen von Edelmetallen in Poloniumlösungen beobachtet haben. In beiden Fällen wird der Lösung der active Bestandtheil nicht merklich, geschweige denn vollständig, entzogen.

Indessen hat mich die neueste Mittheilung Giesel's veranlasst, noch einen Versuch anzustellen, der schnell ausführbar und geeignet war, meine Auffassung von der Sachlage zu bekräftigen. 0.01 g Radiumchlorid (von ca. 2.5 pCt) wurden mit 0.2 mg telluriger Säure in schwach salzsaurer Lösung versetzt und das Tellur durch Zinnchlorür gefällt. Wie zu erwarten war, fiel das Tellur stark activ aus. Sind doch alle Niederschläge aus radiumhaltiger Lösung trotz besten Auswaschens mehr oder minder activ. Als aber das Metall vom Filter mit Salpetersäure gelöst, in das Chlorid verwandelt und aus sehr verdünnter Lösung auf Kupfer niedergeschlagen wurde, war Activität nur noch am Elektroskop nachweisbar. Demnach verhält sich das inducirt (?) active Tellur völlig verschieden von dem Radiotellur.

Zum Schluss muss ich noch auf einen Satz aus Giesel's Abhandlung kurz eingehen, damit sein Inhalt nicht als von mir zugegeben gilt. Giesel schreibt:

Marckwald hält den auf dem Wismuth entstehenden Niederschlag zum Theil wenigstens für metallisches Polonium und erachtet die elektrolytische Abscheidung als Beweis für das Vorhandensein eines vom Wismuth verschiedenen (elektronegativeren), dem Tellur nahe stehenden Elementes.

Bereits in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich Hrn. Giesel gegenüber betont, dass ich den Namen Polonium für die von mir abgeschiedene, radioactive Substanz nicht in Anspruch nehme. Dieser Name umfasst dadurch, dass er schon bei der Entdeckung des radioactiven Wismuths eingeführt wurde, einen so unbestimmten Begriff, dass man jetzt genöthigt ist, Curie'sches und Giesel'sches Polonium wohl zu unterscheiden. Es wäre verfehlt, noch eine dritte Substanz

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 4240 [1902].

als Polonium zu bezeichnen. Ich habe deswegen die von mir abgechiedene Substanz vorläufig »Radiotellur« genannt. Damit habe ich keineswegs zum Ausdruck gebracht, dass ich ihre nahe Beziehung zum Tellur als bewiesen ansehe. Ich habe bei jeder Gelegenheit betont, dass diese Beziehung von mir lediglich vermuthet wird. Diese Vermuthung hat mir die besten Dienste geleistet, weil sie mir bisher für die Abscheidung der activen Substanz, für ihre Trennung nicht nur vom Wismuth, sondern auch vom Tellur den Weg gewiesen hat. Indessen bin ich weit entfernt, aus dieser Thatsache irgend welche bindenden Schlüsse auf die Natur eines Stoffes ziehen zu wollen, den ich noch nicht einmal in reinem Zustande in Händen zu haben glaube.

454. L. Francesconi: Ueber die Constitution einiger  
Derivate des Santonins.

(Eingegangen am 10. Juli 1903.)

In einer gemeinschaftlich mit O. Schmidt in diesen Berichten veröffentlichten Abhandlung<sup>1)</sup> fasst E. Wedekind die Ergebnisse einiger vor längerer Zeit ausgeführter Untersuchungen<sup>2)</sup> über das Santonin und dessen Derivate zusammen.

Indem er unter Benutzung von Diazoniumsalzen von der Santonsäure und den Desmotroposantoninen wie auch von der *r*-santonigen Säure aus zu einigen Azoderivaten gelangt ist, glaubt jener Forscher zum ersten Mal den sicheren Beweis für die chemische Constitution dieser Verbindungen geliefert zu haben; dabei lässt er jedoch erkennen, dass ihm die vollständige, durch frühere Arbeiten der italienischen Chemiker erbrachte Beweisführung jener Constitution völlig unbekannt ist.

Er sagt nämlich:

I. A. Andreocci ertheilt dem Desmotroposantonin die Enol-Formel, nur weil es im Gegensatz zum Santonin kein Oxim giebt<sup>3)</sup>.

Nun beschreibt Andreocci schon in seiner ersten Mittheilung (diese Berichte 26, 1373 [1893]) ein Acetylderivat dieses Körpers;

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1386 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1675—1680 [1898]; 32, 1411 [1899]; Compt. rend. 135, 43; Chem.-Zeitung 1902, No. 13.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 1389 [1903]. »Zwar hat schon Andreocci das durch Umlagerung mit concentrirter Salzsäure aus Santonin entstehende Desmotroposantonin als die Enolform des Ersteren aufgefasst, weil es im Unterschied zum Santonin (mit der Gruppe  $\text{CH}_2\text{CO}$ .) kein Oxim giebt; bei der Unsicherheit dieses Beweismittels in ähnlichen Fällen kann indessen die Bestätigung dieser Annahme durch neue Thatsachen nur wünschenswerth sein.«