

lich, auf Zusatz von concentrirter Salzsäure kein Farbumschlag, Lösung in Eisessig grünblau, in concentrirter Schwefelsäure intensiv roth, auf Wasserzusatz grüne Fällung.

0.1730 g Sbst.: 0.5027 g CO₂, 0.0718 g H₂O.

C₃₁H₂₁O₂N₃. Ber. C 79.65, H 4.49.

Gef. • 79.24, » 4.61.

VI. Condensation von Flavindulin mit Malonnitril.

[In Formel II: R und R' = CN.]

Dunkelgrüne, violetschimmernde Krystalle, schwerer löslich als die vorherbeschriebenen Verbindungen, am leichtesten noch in Chloroform. Die Farbe der Lösungen ist grün bis blaugrün, auch die in Eisessig; in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich, auf Wasserzusatz grüner Niederschlag. Bei 280° noch nicht geschmolzen.

0.2455 g Sbst.: 0.7444 g CO₂, 0.0896 g H₂O.

C₂₉H₁₆N₄. Ber. C 82.85, H 3.81.

Gef. » 82.69, » 4.05.

Die Basicität der beschriebenen Verbindungen nimmt um so mehr ab, je negativer die eingeführten Radicale R und R' sind.

301. Carl Mettler: Die elektrolytische Reduction aromatischer Carbonsäuren zu den entsprechenden Alkoholen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 5. April 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

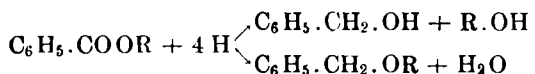
Die Carbonylgruppe der Aldehyde und Ketone ist dadurch ausgezeichnet, dass ihr ein grosses Additionsvermögen zukommt, das bei einer ganzen Reihe von Umsetzungen zu Tage tritt; so nehmen diese Substanzen mit Leichtigkeit Wasserstoff auf und geben dabei in Alkohole über. Man ist erst in jüngster Zeit dazu gekommen, eingehend zu prüfen, wie weit diese Eigenschaft bei der Carboxyl- und Carboxäthyl-Gruppe erhalten bleibt. Angeregt durch das analoge Verhalten der Aldehyde, Ketone und Ester gegenüber magnesiumorganischen Verbindungen, die ja alle mit diesen mit grosser Lebhaftigkeit reagieren, hat es Bouveault¹⁾ unternommen, die Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf eine Reihe von Estern zu untersuchen; es gelang ihm, eine Methode zur Darstellung von primären Alkoholen auszuarbeiten, die sich in vielen Fällen, besonders in der aliphatischen

¹⁾ Compt. rend. 136, 1676 [1903].

Reihe, als bequem und vortheilhaft erwiesen hat und die darin besteht, dass man eine alkoholische Lösung der Ester zu metallischem Natrium hinzutropfen lässt. Die Uebertragung dieser Reaction auf die aromatische Reihe ist nicht geglückt¹⁾, was um so auffallender ist, da doch auch diesen Estern ein ausgeprägtes Additionsvermögen zukommt, wie dies beispielsweise aus der Existenz einer Verbindung von der

Formel $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \text{OR} \\ \text{OR} \\ \text{ONa} \end{matrix}$, die sich beim Zusammenmischen von Benzoesäureester und Natriumäthylat bildet, hervorgeht. Es setzt nun hier die von Tafel und Friedrichs²⁾ und unabhängig davon auch von mir³⁾ gemachte Beobachtung ein, nämlich dass aromatische Ester durch elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff von hoher Ueber-

spannung⁴⁾ derart an der Carboxylgruppe reducirt werden, dass gemäss folgender Gleichung Alkohole und deren Aether entstehen:



Es sei erwähnt, dass diese Reaction sich leicht so leiten lässt, dass eine Ausbeute von 75—85 pCt. erreicht wird; sie verläuft auch dann noch obigem Schema, wenn die aromatische Säure mit Phenol oder Benzylalkohol gepaart ist; so lässt sich Phenyl-benzoat in Phenyl-benzyl-äther und Benzoessäure-benzylester in Dibenzyläther überführen.

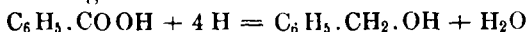
Bei der weiteren Ausarbeitung solcher Reductionen hat es sich ergeben, dass es nicht nöthig ist, von den Estern auszugehen, sondern dass unter den geeigneten Bedingungen auch den freien aromatischen Säuren Reducirbarkeit zukommt, eine Erscheinung, welche Tafel und Friedrichs in der aliphatischen Reihe nur bei der Oxalsäure con-

¹⁾ Compt. rend. 137, 60 [1903].

²⁾ Diese Berichte 37, 3187 [1904]. ³⁾ Diese Berichte 37, 3692 [1904].

⁴⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf hinweisen, dass gerade wie das Kathodenpotential einer Bleikathode durch den Zusatz von gewissen Metallsalzen herabgedrückt wird (Tafel, diese Berichte 33, 2209 [1900]), sodass der entwickelte Wasserstoff nicht mehr auf schwer reducirebare Substanzen einzuwirken vermag, so analoge Erscheinungen bei Reductionen mit Natriumamalgam auftreten, das durch Fremdmetalle verunreinigt ist; derartige Beobachtungen sind schon vor Jahren durch Baeyer bei Anlass seiner Arbeiten über die Hydrirung aromatischer Säuren gemacht worden. Die Annahme, die Aschan (diese Berichte 24, 1865 [1891]) macht, dass hier der Wasserstoff molekular entweicht, ist wohl unzutreffend; denn offenbar wird das Potential des Natriumamalgams so weit herabgedrückt, dass der entwickelte Wasserstoff nicht mehr die nöthige Reducirungsenergie besitzt, um auf die organischen Säuren einzuwirken.

statirt haben; die Anwesenheit der doppelten Bindungen des Benzolkerns übt also auch auf die freie Carboxylgruppe einen solchen Einfluss aus, dass sie durch Wasserstoff von hoher Ueberspannung unter den geeigneten Bedingungen unschwer angegriffen wird. So gelingt es überraschend leicht, aus Benzoësäure Benzylalkohol im Sinne folgender Gleichung:



zu gewinnen. Im Gegensatz zu den Herrmann'schen Versuchen¹⁾, bei welchen die Benzoësäure in saurer Lösung mit Natriumamalgam in Benzylalkohol übergeführt wird, wobei sich jedoch die Bildung von hydrirten Benzoësäuren nicht vermeiden lässt, tritt ein derartiges Nebenproduct bei der elektrolytischen Reduction nicht einmal spurweise auf, und deshalb lässt die Ausbeute an Benzylalkohol nichts zu wünschen übrig. Es sei daran erinnert, dass man bisher zur Herstellung von halogenfreiem Benzylalkohol fast ausschliesslich vom Benzaldehyd ausgegangen ist, der durch concentrirte Kalilauge theilweise oder durch nascenten Wasserstoff vollständig in diesen umgewandelt wird. Doch die Bedeutung der neu aufgefundenen Reaction besteht darin, dass sie sich ohne Schwierigkeiten auf eine Reihe von kernsubstituirten aromatischen Säuren übertragen lässt und auch dort unter der ausschliesslichen Bildung von Alkoholen verläuft. Vor der üblichen Darstellungsmethode, die von den Kohlenwasserstoffen ausgeht, bietet ein derartiger Weg den Vortheil, dass die Säuren leichter rein zu erhalten und in weit grösserer Zahl von Substitutionsproducten zugänglich sind, als dies bei den Kohlenwasserstoffen der Fall ist; speciell ist es ja eine Eigenthümlichkeit der Carboxylgruppe, neu eintretende Substituenten in *m*-Stellung zu dirigiren; es sind also auch die Alkohole dieser Reihe leicht erhältlich. So hat sich diese Methode bereits zur Darstellung von Halogenbenzylalkoholen bewährt; wie bei der elektrolytischen Reduction der Ester wirkt auch hier der Wasserstoff von hoher Ueberspannung ausschliesslich auf die Carboxylgruppe, ohne dass ein Ersatz des Chlors durch Wasserstoff bedingt wird. So sind *o*-, *m*-, *p*-Chlorbenzylalkohol und *m*-Brombenzylalkohol aus den entsprechenden Säuren dargestellt worden; auf die Bedeutung dieser Verbindungen als Ausgangsmaterial für Halogenbenzaldehyde werde ich später zurückkommen. Es wurde Werth darauf gelegt, dieses Verfahren auch zur Gewinnung von Aminbenzylalkoholen, von denen die *p*-Verbindung leicht, die *o*-Verbindung schon schwerer zugänglich und die *m*-Verbindung gänzlich unbekannt ist, zu benützen; es lässt sich die Anthranilsäure leicht in *o*-Aminbenzylalkohol überführen, während ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung des

¹⁾ Ann. d. Chem. 132 76 [1864].

m-Amidobenzylalkohols die *m*-Nitrobenzoësäure ist, die sich in einer Operation zu dem entsprechenden Alkohol reduciren lässt. Mit weit geringerer Lebhaftigkeit wirkt der reactionsfähige Wasserstoff auf manche Oxybenzoësäuren, speciell auf die Salicylsäure, ein; dagegen gelingt es leicht, aus *m*-Oxybenzoësäure den entsprechenden Alkohol zu erhalten. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Experimenteller Theil.

Es ist vergeblich versucht worden, Benzoësäure, die in kalter, wässriger Schwefelsäure (20–30 pCt.) suspendirt ist, durch elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff von hoher Ueberspannung zu reduciren; auch bei Verwendung einer höher concentrirten Säure wird ein besseres Resultat nicht erzielt. Dieses Misslingen hängt damit zusammen, dass unter den genannten Verhältnissen die Benzoësäure nur in ungelöstem Zustand vorhanden ist. Arbeitet man nun aber unter Bedingungen, unter denen sich diese wenigstens theilweise in Lösung befindet, so gelingt es unschwer, eine Reduction mit gutem Erfolg durchzuführen. Für die praktische Ausführung hat sich in erster Linie eine alkoholische Schwefelsäurelösung (ca. 20–30-proc.) bewährt; wenn nöthig, kann die Reaction auch bei erhöhter Temperatur ausgeführt werden; doch hat man dabei Sorge zu tragen, dass nicht Veresterung der aromatischen Säure eintritt; in manchen Fällen lässt sich der Sprit ganz oder auch theilweise durch Wasser ersetzen, was insoweit von Vortheil ist, als eine derartige Lösung den Strom besser leitet. Als Elektrodenmaterial hat sich Blei am besten bewährt, die Verwendung von Quecksilberkathoden bietet keinerlei Vortheile. Die Concentration der verwendeten Schwefelsäure übt keinen Einfluss auf die Stoff- und Strom-Ausbeute. Die Stromstärke wird zwischen 6 und 12 Ampère pro 100 qcm Kathodenoberfläche gewählt; um die Reduction vollständig zu Ende zu führen, ist es erforderlich, die 2–3-fache Menge Strom zuzuführen. Es gelingt so mit Leichtigkeit, aromatische Carbonsäuren mit einer Ausbeute von 70–90 pCt. in die entsprechenden Alkohole überzuführen. Verluste entstehen dadurch, dass es sich nie ganz verhindern lässt, dass ein Theil der Kathodenflüssigkeit in den Anodenraum hineindiffundirt.

Benzylalkohol aus Benzoësäure.

In den Kathodenraum eines Becherglases bringt man eine Lösung von 30 g concentrirter Schwefelsäure, 70 g Sprit und 20 g Benzoësäure; der durch eine Thonzelle getrennte Anodenraum enthält 30-proc. Schwefelsäure und die Bleianode; als Kathode dient ein präparirtes Bleiblech von 100 qcm Oberfläche. Es wird die Reduction mit einer Stromstärke von 10 Ampère durchgeführt, die Temperatur wird durch

Wasserkühlung zwischen 20—30° gehalten. Im Verlauf der Operation trägt man weitere 20 g Benzoësäure ein; sobald sich diese nicht mehr nachweisen lässt, was nach Zufuhr von etwa 80 Ampère-Stunden der Fall ist, unterbricht man; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich Benzylalkohol aus, man trennt und gewinnt den Rest durch Ausäthern. Nach dem Trocknen über ausgeglühtem Natriumsulfat wird destillirt; das so erhaltene Oel siedet zwischen 195—201° bei einem Drucke 716 mm: es ist reiner Benzylalkohol.

0.1575 g Sbst.: 0.4476 g CO₂, 0.1054 g H₂O.

C₇H₈O. Ber. C 77.77, H 7.41.

Gef. » 77.51, » 7.49.

Die so erhaltene Menge Benzylalkohol beträgt 30 g, was einer Ausbeute von 85 pCt. entspricht.

Dasselbe günstige Resultat wird erzielt, wenn man als Kathodenflüssigkeit eine Lösung von 30 g Schwefelsäure, 35 g Sprit und 35 g Wasser benutzt, bei einer Temperatur von 50—60° arbeitet und die Benzoësäure portionenweise einträgt. Schon während der Reduction scheidet sich an der Oberfläche eine Oelschicht ab, die reinen Benzylalkohol vorstellt.

m-Brom-benzylalkohol aus *m*-Brom-benzoësäure.

In den Kathodenraum bringt man eine Lösung von 25 g concentrirter Schwefelsäure, 25 g Wasser und 50 g Sprit, die Temperatur wird auf 50—60° gehalten, man trägt portionenweise 20 g *m*-Brombenzoësäure ein und arbeitet sonst unter analogen Bedingungen wie oben und kann so mit Leichtigkeit 14 g eines Oeles gewinnen, das bei 252—253° unter einem Druck von 711 mm überdestillirt und sich als reiner *m*-Benzylalkohol erwies.

0.1771 g Sbst.: 0.2935 g CO₂, 0.0621 g H₂O. — 0.1494 g Sbst.: 0.1512 g AgBr.

C₇H₇BrO. Ber. C 44.92, H 3.74, Br 42.78.

Gef. » 45.20, » 3.92, » 43.06.

Jackson und White¹⁾ haben diesen Alkohol aus dem schwer zugänglichen *m*-Brombenzylbromid gewonnen und beschreiben ihn als ein in Wasser untersinkendes, farbloses, im Kältegemisch nicht erstarrendes Oel.

m-Chlor-benzylalkohol aus *m*-Chlor-benzoësäure.

Die Ueberführung der *m*-Chlorbenzoësäure in den entsprechenden Alkohol lässt sich ohne Schwierigkeiten auf dem oben beschriebenen Wege bewerkstelligen: er entsteht als einziges Reactionsproduct; wie in den vorher beschriebenen Beispielen treten auch hier keinerlei

¹⁾ Jahresberichte für Chemie 1880, 481.

Nebenproducte auf, so wurde die Reductionsflüssigkeit vergeblich nach der Anwesenheit von hydrirten Säuren durchsucht. Der *m*-Chlorbenzylalkohol stellt ein im Kältegemisch nicht erstarrendes Oel vom Siedepunkt 234° vor.

0.1653 g Sbst.: 0.3566 g CO₂, 0.0731 g H₂O. — 0.1272 g Sbst.: 0.1267 g AgCl.

C₇H₇ClO. Ber. C 58.95, H 4.91, Cl 24.91.
Gef. » 58.84, » 4.95, » 24.64.

o-Chlor-benzylalkohol aus *o*-Chlor-benzoësäure.

Wie früher¹⁾ erwähnt, bildet sich der *o*-Chlorbenzylalkohol als Nebenproduct bei der Reduction des *o*-Chlorbenzoësäureesters; geht man von der *o*-Chlorbenzoësäure selbst aus, so verläuft die Reaction ausschliesslich unter Bildung dieses Alkohols. Er ist eine leicht zu charakterisirende Verbindung, die aus wässrigem Sprit in schönen Nadeln krystallisirt; leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Ligoïn; schwer löslich in Wasser und kaltem Ligoïn; er siedet unzersetzt bei 227° und schmilzt bei 72°. Es sei darauf hingewiesen, dass diese Verbindung auch schon von anderer Seite erhalten worden ist; bei der Chlorirung von Nitrotoluol bilden sich als Nebenproducte unter Abspaltung der Nitrogruppe Chlortoluol und Chlorbenzylehlorid, welche letztere Verbindung gemäss den Angaben einer Patentschrift²⁾ durch Natriumacetat erst in das Acetat und durch nachheriges Verseifen in Chlorbenzylalkohol übergeführt wird. Seinen Eigenschaften gemäss stimmt er völlig mit der von mir erhaltenen Substanz überein.

p-Chlor-benzylalkohol aus *p*-Chlor-benzoësäure.

Die Schwerlöslichkeit der *p*-Chlorbenzoësäure bedingt es, dass die Reduction in alkoholischer Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden muss; es wird so der leicht krystallisirende *p*-Chlorbenzylalkohol vom Schmp. 73° erhalten. Er siedet unzersetzt bei 234°.

0.2339 g Sbst.: 0.2344 g AgCl.

C₇H₇ClO. Ber. Cl 24.91. Gef. Cl 24.79.

In diesem speciellen Fall bietet die Methode der elektrolytischen Reduction, die von der *p*-Chlorbenzoësäure ausgeht, keinen wesentlichen Vortheil; denn der sonst eingeschlagene Weg nimmt seinen Ausgangspunkt vom leichter zugänglichen Chlorbenzylchlorid, das sich unschwer in den entsprechenden Alkohol umwandeln lässt. In den wesentlichen Punkten stimmen die Verbindungen überein.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3696 [1904].

²⁾ D. R.-P. 110010 [1898].

o-Amido-benzylalkohol aus Anthranilsäure.

Für die Darstellung von Amidobenzylalkohol ging man bisher vom *o*-Nitrobenzylchlorid resp. *o*-Nitrobenzylalkohol aus; ein weit geeigneteres Ausgangsmaterial stellt die Anthranilsäure vor.

In den Kathodenraum bringt man eine Lösung von 5 g Anthranilsäure in 100 ccm 15-procentiger Schwefelsäure; es wird durch Wasserkühlung dafür gesorgt, dass die Temperatur nicht über 30° steigt, im übrigen wird die Reduction unter den gewohnten Bedingungen durchgeführt. Nach beendeter Stromzufuhr versetzt man die Kathodenflüssigkeit mit festem Ammoniumcarbonat, bis sie alkalisch reagirt, und entfernt ausgeschiedenes Harz durch Filtration. Man sättigt nun die Lösung vollständig mit Ammoniumsulfat ab und äthert wiederholt aus. Nach dem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat wird der Aether abgedunstet. Es bleibt ein rasch erstarrendes Oel zurück. Ausbeute 3.1 g. Durch Umkrystallisiren aus niedrig siedendem Lignoïn wird es völlig rein erhalten. Schmp. 84° (Friedländer und Henriques: 82°).

0.1620 g Sbst.: 0.4044 g CO₂, 0.1069 g H₂O.

C₇H₉ON. Ber. C 68.29, H 7.32.

Gef. » 68.08, » 7.38.

Lässt man unter den geeigneten Bedingungen elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff von hoher Ueberspannung auf *o*-Nitrobenzoësäure einwirken, so gelingt es leicht, denselben *o*-Aminoalkohol zu gewinnen.

m-Amido-benzylalkohol aus *m*-Nitrobenzoësäure.

10 g *m*-Nitrobenzoësäure werden in 30-procentiger alkoholischer Schwefelsäure bei einer Temperatur von 40° nach der üblichen Methode elektrolytisch reducirt. Nach Zufuhr von 30 Ampère-Stunden unterbricht man, die hellbraune Lösung wird mit Wasser verdünnt, es wird mit Ammoniumcarbonat versetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt; man sättigt diese vollständig mit Ammoniumsulfat ab und äthert wiederholt (20 Mal) aus. Die ätherische Lösung wird über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und hernach abgedunstet. Das zurückbleibende Oel erstarrt bald, durch Umkrystallisiren aus viel hochsiedendem Lignoïn wird der *m*-Amidobenzylalkohol in weissen Krystallnadeln gewonnen. Schmp. 92°. Ausbeute 5.9 g.

0.1713 g Sbst.: 0.4291 g CO₂, 0.01127 g H₂O.

C₇H₉ON. Ber. C 68.29, H 7.32.

Gef. » 68.32, » 7.36.

Er ist leicht löslich in Wasser und Alkohl, schwer löslich in kaltem Benzol und Lignoïn.

Versetzt man die wässrige Lösung mit Salzsäure und dunstet das Wasser im Exsiccator weg, so hinterbleibt das salzsaure Salz des *m*-Amidobenzylalkohols als weisse Krystallmasse vom Schmp. 121°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Aether.

0.2255 g Sbst.: 0.2035 g AgCl.

C₇H₉ON.HCl. Ber. Cl 22.26. Gef. Cl 22.33.

m-Oxy-benzylalkohol aus *m*-Oxy-benzoësäure.

Die *m*-Oxybenzoësäure gehört zu den leicht reducirbaren Substanzen; sie ist schon im Jahre 1877 durch v. Velden¹⁾ mittels Natriumamalgam in saurer Lösung in den entsprechenden Alkohol übergeführt worden. Eine bessere Ausbeute wird erhalten, wenn man die Reduction nach gewohnter Vorschrift mittels des elektrischen Stromes durchführt; zu diesem Zwecke wurden 2 g *m*-Oxybenzoësäure in 15-proc. wässriger Schwefelsäure bei einer Temperatur von 70° reducirt. Nach dem Uebersättigen mit Soda gewinnt man durch Ausäthern 0.8 g *m*-Oxybenzylalkohol. Durch Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von Thierkohle wird er völlig rein erhalten. Schmp. 73°. (v. Velden: Schmp. 67°).

0.1584 g Sbst.: 0.3923 g CO₂, 0.0907 g H₂O.

C₇H₈O₂. Ber. C 67.74, H 6.45.

Gef. » 67.54, » 6.40.

Benzyl-phenyl-äther aus Phenol-benzoat.

Während bisher²⁾ ausschliesslich aliphatische Ester aromatischer Säuren elektrolytisch reducirt worden sind, bot die Untersuchung von Benzoësäurephenylester namentlich deshalb Interesse, da es nicht ausgeschlossen erschien, dass hier die Reaction bei der Bildung eines Additionsproductes von Benzaldehyd und Phenol stehen bliebe. Dies hat sich jedoch nicht bestätigt, sondern sie verläuft auch hier völlig normal unter hauptsächlichlicher Bildung des entsprechenden Aethers; ganz analog verhält sich der Benzoësäurebenzylester.

Als Kathodenflüssigkeit wird eine Lösung von 30 g concentrirter Schwefelsäure und 120 g Sprit benützt; man trägt 15 g Phenylbenzoat ein, erwärmt auf 60—80° und führt die Reduction unter den üblichen Bedingungen durch. Nach genügender Stromzufuhr verdünnt man mit Wasser und lässt erkalten; das ausgefallte Oel erstarrt bald; man filtrirt, krystallisirt nochmals um und erhält so den Benzylphenyläther in völlig reiner Form vom Schmp. 39°.

0.1999 g Sbst.: 0.6206 g CO₂, 0.1180 g H₂O.

C₁₃H₁₂O. Ber. C 84.78, H 6.52.

Gef. » 84.67, » 6.60.

Es gelingt unschwer, in dem alkoholisch-wässrigen Filtrat geringe Mengen Benzylalkohol und Phenol nachzuweisen und zu isoliren.

Dibenzyläther aus Benzoësäure-benzylester.

Auf demselben Wege lässt sich ohne Schwierigkeiten Benzoësäurebenzylester in 30-proc. alkoholischer Schwefelsäure in Dibenzyläther

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 15, 165 [1877].

²⁾ Diese Berichte 37, 3187 [1904]; 37, 3592 [1904].

überführen; das durch fractionirte Destillation gewonnene Oel vom Sdp. 292° wurde zur weiteren Charakterisirung analysirt.

0.2278 g Subst.: 0.7082 g CO₂, 0.1418 g H₂O.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.85, H 7.07.

Gef. » 84.79, » 6.96.

302. O. Sackur: Ueber die Zerfallsconstante der Radiumemanation.

[Aus dem physikalischen Institut des University-College, London.]

(Eingegangen am 25. April 1905.)

Die Zerfallsconstante der Radiumemanation ist von P. Curie¹⁾ zu 2.02×10^{-6} , von Rutherford und Soddy²⁾ zu 2.16×10^{-6} bestimmt worden. Hieraus berechnet sich die Zeit, in welcher die Activität der Emanation auf den halben Werth sinkt, zu 3.98 bezw. 3.71 Tagen. Da die Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit der Emanation der bequemste und sicherste Weg zur Erkennung und zum analytischen Nachweis radioactiver Elemente ist, erschien es wünschenswerth, den Werth der Zerfallsconstanten der Radiumemanation möglichst genau festzulegen und die oben erwähnte Differenz aufzuklären. Diese konnte möglicherweise durch die Verschiedenheit der von den genannten Forschern benutzten Methoden verursacht sein. Curie bestimmte nämlich die Activitätsabnahme einer verschlossenen, mit der Emanation gefüllten Röhre, deren Leitfähigkeit also durch die Emanation selbst und die an den Wänden gebildete inducirte Activität hervorgerufen wurde, Rutherford und Soddy dagegen füllten die Messröhre bei jedem Versuch mit der in einem Gasometer aufbewahrten Emanation und bestimmten deren Leitfähigkeit unmittelbar nach dem Hineinblasen, ehe sich also ein merklicher Betrag an inducirter Activität gebildet hatte. Beide Methoden führen zu denselben Werthen der Zerfallsconstanten, wenn in jedem Augenblicke die inducirte Activität proportional der Stärke der Emanation ist, was wohl allgemein angenommen wird. Bedeutet i die gemessene Activität, i' den der Emanation und i'' den der inducirten Activität zukommenden Antheil, so ist:

bei Rutherford und Soddy $i = i'$,

bei Curie $i = i' + i''$.

¹⁾ Compt. rend. 135, 857 [1903]. ²⁾ Phil. Mag. [6] 5, 441 [1903].