

0.1789 g Sbst.: 0.3856 g CO<sub>2</sub>, 0.0697 g H<sub>2</sub>O. — 0.2455 g Sbst.: 6.0 ccm N (20°, 764 mm)

C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>NS<sub>2</sub>. Ber. C 58.71, H 4.11, N 2.74.

Gef. » 58.78, » 4.32, » 2.81.

Die Substanz schmilzt bei 178—179° (corr. 181—182°); sie ist kaum löslich in Aether und Wasser, auch nicht in der Hitze, ziemlich in warmem Benzol und Toluol, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Chloroform. Sie krystallisirt daraus in mikroskopisch kleinen Nadeln.

### 334. O. Hahn und O. Sackur: Die Zerfallsconstante der Emanationen des Emaniums und Actiniums.

(Eingegangen am 11. Mai 1905.)

Die Zerfallsconstante der Emanation der Giesel'schen Emaniums ist bis jetzt noch nicht bestimmt worden; ihr Zahlenwerth ist von besonderem Interesse mit Rücksicht auf die Frage, ob das Emanium, wie oft vermuthet, mit dem von Debierne entdeckten Actinium identisch ist. Nach den qualitativen Angaben von Giesel verliert die Emaniumemanation nach einigen Secunden ihre Activität.

Wir bedienten uns zu unseren Messungen eines uns von Hrn. Giesel in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellten Präparates. Dieses wurde, in Papier eingehüllt, in den Anfang einer mit Watte gefüllten Glasröhre gelegt und Luft über dasselbe hinweg in die Messröhre geblasen. Die Versuchsanordnung glich völlig der bei den Versuchen mit Radiumemanation von dem Einen von uns<sup>1)</sup> benutzten. Einige Secunden nach Einblasen der Emanation wurde die Erdleitung des mit dem Messrohr verbundenen Quadrantenpaares aufgehoben. Die Elektrometernadel schlug aus, doch ihre Geschwindigkeit wurde zusehends geringer. Nach etwa einer halben Minute war die Geschwindigkeit und somit die Leitfähigkeit in der Röhre constant geworden. Um den zeitlichen Verlauf dieser Geschwindigkeitsabnahme feststellen zu können, haben wir nach gleichen, durch die Schläge eines Metronoms gekennzeichneten Zeitabschnittes (z. B. 1.3 Sec.) die Stellung des Nadelbildes auf der Scala durch Bleistiftstriche markirt.

Zur Berechnung der Lebensdauer der Emanation aus diesen Messungen dient folgende Ueberlegung: Das Experiment giebt uns den Abstand der Nadel von der Nulllage als Function der Zeit. Wie

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1753 [1905].

besondere Versuche bestätigten, ist an dem benutzten Elektrometer der Ausschlag der Nadel proportional ihrem Potential  $v$ . Mithin erhalten wir unmittelbar dessen Zunahme mit der Zeit, d. h. die Function  $v = f(t)$ .

Der Zuwachs des Potentials  $dv$  in der Zeit  $dt$  ist verursacht durch die innerhalb der Messröhre übergehende Elektrizitätsmenge. Diese ist proportional der Leitfähigkeit und somit der Activität der Emanation und der an den Wänden erzeugten inducirten Activität. Bezeichnen wir erstere mit  $i_1$  und letztere mit  $i_2$ , so ist  $\frac{dv}{dt} = i_1 + i_2$ ,

Nach dem bekannten Exponentialgesetz ist  $i_1 = i_0 e^{-\lambda t}$ .

$i_2$  nimmt ebenfalls nach einem Exponentialgesetz ab, doch so langsam, dass man es während der wenigen, zur Messung benutzten Sekunden als constant setzen kann. Es ist daher

$$\frac{dv}{dt} = i_0 e^{-\lambda t} + i_2,$$

und nach Integration

$$v = i_0 \int e^{-\lambda t} dt + i_2 t = -\frac{i_0}{\lambda} e^{-\lambda t} + i_2 t + C.$$

Für  $t = 0$  ist  $v = 0$ , also  $C = -\frac{i_0}{\lambda}$ , mithin

$$v = \frac{i_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) + i_2 t.$$

Nach weniger als einer halben Minute ist, wie oben erwähnt, die Geschwindigkeit des Nadelausschlags constant und daher nur durch die Grösse  $i_2$ , die inducirte Activität, bestimmt;  $i_2$  ist also durch das Experiment gegeben. Daher kann die Grösse  $i_2 t$  für jeden Zeitpunkt berechnet und von dem gemessenen Ausschlag  $v$  abgezogen werden.

Auf diese Weise erhält man eine corrigirte Function  $v' = \frac{i_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t})$ , welche nur den durch die Activität der Emanation selbst bedingten Potentialzuwachs ausdrückt. Diese Gleichung ist in Bezug auf die Zerfallsconstante  $\lambda$  transcendent und kann nicht nach  $\lambda$  aufgelöst werden. Doch führt zu ihrer Berechnung folgende Ueberlegung:

Nach hinreichend langer Zeit (weniger als einer halben Minute) wird, wie die Erfahrung zeigt,  $v'$  constant, und die Nadel würde stehen bleiben, wenn sie nicht mit der der inducirten Activität entsprechenden Geschwindigkeit fortschreiten würde. Dieser Maximalwerth von  $v'$  ist

$$v'_{\max} = \frac{i_0}{\lambda}.$$

Er ist in manchen Versuchen unmittelbar experimentell bestimmt worden. In anderen, bei denen er ausserhalb der benutzten Scala

liegen würde, kann er mit genügender Sicherheit graphisch extrapoliert werden.

Ferner ist  $\frac{v'}{v'_{\max}} = 1 - e^{-\lambda t}$  und daher

$$\lambda = \frac{1}{t} \ln \frac{v'_{\max} - v'}{v'_{\max}}$$

Einfacher ist folgende Berechnungsweise: der Werth  $\frac{v'}{v'_{\max}}$  ist gleich  $1/2$ , wenn  $e^{-\lambda t} = 1/2$  ist, d. h. in demjenigen Zeitpunkt, in welchem die Activität der Emanation auf den halben Werth gesunken ist. Man erhält daher die sogenannte »halbe Lebensdauer« als denjenigen Zeitpunkt, nach welchem der Nadelausschlag seinen halben maximalen Werth erreicht hat, und dieser ist aus den empirisch gewonnenen Curven mit grosser Genauigkeit zu interpoliren. Folgendes Beispiel wird diese Berechnungsweise deutlicher machen:

Zeit =	1.2	2.4	3.6	4.8	6.0	7.2	8.4	9.6	10.8	12.0	Sec.
v =	60	115	160	200	230	258	277	293	311	325	Scalenteile.

Die constante Restactivität betrug 6 Scalenteile in 1.2 Secunden. Damit berechnet sich

$v'_{\text{corr}} = 54 \quad 103 \quad 142 \quad 176 \quad 200 \quad 222 \quad 235 \quad 245 \quad 257 \quad 265.$

Die Extrapolation liefert  $v'_{\max} = 290$ . Der halbe Werth 145 ist nach 3.7 Sec. erreicht. Nach dieser Zeit ist also die Activität der Emanation auf den halben Werth gesunken. Drei andere Versuchsreihen mit demselben Präparat ergaben die Werthe 3.8, 3.3 und 3.3 Sec., drei Versuchsreihen mit einem anderen, von Hrn. Giesel mit dem Namen Emanium X bezeichneten Präparate die Werthe 3.6, 3.6 und 3.3 Sec. Das Mittel aus allen 7 Reihen beträgt 3.6 Sec.

Der absolute Werth der Zerfallsconstante  $\lambda$  ist demnach  $= \frac{\ln 2}{3.6} = 0.19$ .

Ganz dieselben Messungen wurden mit einem uns von Hrn. Debierne freundlichst überlassenen Actinium-Präparat ausgeführt. Für die Zeit, in welcher die Intensität der Emanation auf den halben Werth sinkt, erhielten wir die Zahlen 3.8, 3.9, 3.9 und 4.0 Sec., im Mittel also 3.9 Sec. und daraus für die Zerfallsconstante  $\lambda$  den Werth 0.21. Dieser stimmt genau überein mit dem von Debierne angegebenen, seine Differenz gegen den mit Emanium erhaltenen liegt innerhalb der Versuchsfehler.

Ueber die Zerfallszeit der aus der Emanium bezw. Actinium-Emanation entstehenden inducirten Activität liegen in der Literatur einige sich widersprechende Angaben vor. Debierne giebt für Actinium etwa 40 Min. an<sup>1)</sup>, dasselbe Miss Brooks<sup>2)</sup> für Emanium,

<sup>1)</sup> Compt. rend. 138, 411 [1904].

<sup>2)</sup> Phil. Mag. (6) 8, 373 [1904].

Giesel<sup>1)</sup> dagegen nach Messungen von Elster und Geitel 34.4 Min. und Bronson<sup>2)</sup> 36 Min. Wir hielten daher eine Neubestimmung für wünschenswerth.

Zur Erzeugung einer starken inducirten Activität fanden wir das folgende Verfahren zweckmässig: Die Emanation wird mehrere Stunden lang durch eine Glasspirale geleitet, die durch flüssige Luft gekühlt wird. In dieser verdichtet sich die Emanation und wandelt sich in die inducirte Activität um. Nach Abstellung des Gasstromes wird die Röhre mit warmer Salzsäure ausgespült und diese in einem Schälchen zur Trockne verdampft. Die Abnahme der Activität kann durch Messung der Entladungsgeschwindigkeit eines Elektroskopes verfolgt werden. Nach dieser Methode erhielten wir für die durch Debiérne'sches Actinium erzeugte inducirte Activität die Zerfallszeiten 36.0, 36.2, 36.2, 37.0, 37.2 Min. bis zum halben Werth, im Mittel 36.5 Min., für Giesel'sches Emanium entsprechend 36.3, 36.3, 36.5 Min.; doch soll nicht verschwiegen werden, dass einzelne Versuchsreihen bei beiden Präparaten aus bisher nicht aufgeklärten Gründen etwas höhere Werthe, bis zu 40 Min., ergeben haben.

Jedenfalls ist durch unsere Messungen bewiesen worden, dass das Debiérne'sche Actinium und das Giesel'sche Emanium die gleiche Emanation und die gleiche inducirte Activität erzeugen. Sie sind daher wahrscheinlich als identisch zu betrachten.

Hrn. Giesel und Hrn. Debiérne sind wir für die Ueberlassung ihrer Präparate, Sir William Ramsay für seine freundlichen Bemühungen hierfür zu Dank verpflichtet.

London, University College.

### 335. Amé Pictet: Ueber die pyrogene Umwandlung von methyilirten Pyrrolen in Pyridinderivate.

(Eingegangen am 5. Mai 1905.)

Wie ich vor einigen Monaten in Gemeinschaft mit A. Steinmann<sup>3)</sup> mitgetheilt habe, wird das *N*-Methylpyrrol, wenn man seine Dämpfe durch schwach glühende Röhren leitet, in zweierlei Weise verändert. Der grösste Theil lagert sich in  $\alpha$ -Methylpyrrol um; ein kleinerer Theil (ca. 10 pCt.) geht aber, durch Verlust von zwei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3963 [1904].

<sup>2)</sup> Amer. Journ. of Science (4) 19, 185 [1905].

<sup>3)</sup> Pictet und Steinmann, diese Berichte 37, 2792 [1904].