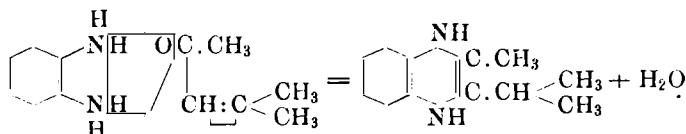


annehmen, dass bei der Condensation des Diamins mit Mesityloxyd ein Wasserstoffatom von dem die Doppelbindung tragenden Kohlenstoffatom des Oxyds nach dem die Methylgruppe tragenden Kohlenstoffatom wandert. Wahrscheinlicher ist es jedoch, dass dieses Wasserstoffatom sich zu der Isopropylengruppe addirt.

Die Reaction zwischen Mesityloxyd und *o*-Phenylendiamin würde man alsdann durch das folgende Schema darstellen dürfen:



o-Xylylendiamin reagirt wie *o*-Phenylendiamin; eigenthümlicher Weise tritt aber keine Reaction ein, wenn man *o*-Toluylendiamin benutzt.

University of Colorado, U. S. A., 20. März 1905.

396. W. Marckwald: Ueber Actinium und Emanium.

[Aus dem physikalisch-chemischen Institut zu Berlin; vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 9. Juni 1905.)

Debiérne¹⁾ fand bekanntlich in der Pechblende eine radioactive Substanz auf, welche dem Thorium folgte, durch ein hohes Emanationsvermögen charakterisirt ist und von dem Entdecker Actinium genannt wurde. Später fand Giesel²⁾ einen Begleiter des Lanthans in den aus Radiummutterlaugen abgeschiedenen Edelerden, welchen er wegen seiner ausserordentlichen Emanationsfähigkeit Emanium nannte.

Neuerdings wurde die Identität des Actiniums und Emaniums zuerst von Debiérne³⁾ behauptet, später von Giesel⁴⁾ mit einer gewissen Einschränkung anerkannt. Endlich wiesen Sackur und Hahn⁵⁾ nach, dass die Zerfallsconstante der Actinium- und Emanium-Emanation übereinstimmte und schlossen auch daraus auf die Identität beider Stoffe.

Eine Untersuchung der von uns aus Radiummutterlaugen abgeschiedenen Edelerden, von denen mir 40 g durch die Liberalität der Firma Dr. Rich. Sthamer in Hamburg zur Verfügung standen,

¹⁾ Compt. rend. 129, 593 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 35, 3608 [1902].

³⁾ Compt. rend. 139, 14, 588 [1904]. ⁴⁾ Diese Berichte 37, 3963 [1904].

⁵⁾ Diese Berichte 38, 1943 [1905].

brachte eine unerwartete Aufklärung dieser Frage. Diese beträchtlich emanirenden Erden wurden in Chloride übergeführt und durch Thiosulfat in bekannter Weise das Thorium abgeschieden. Seine Menge war sehr gering. Sie betrug nur 0.7 g. Dieses Thorium emanirte sehr stark, und die Emanation zeigte die charakteristische, kurze Lebensdauer, welche nicht genau gemessen wurde. Ich hatte demnach Actinium in Händen.

Aus der von Thorium befreiten Lösung wurden zuerst das Cer (nach Mosander), dann Didym und Lanthan gemeinsam als Oxalate abgeschieden und wieder in Oxyde verwandelt. Weder das Ceroyd noch das Didym-Lanthanoxydgemenge zeigte erhebliches Emanationsvermögen.

Aus der Thiosulfatfällung wurde das Thorium dadurch weiter gereinigt, dass es in Salzsäure gelöst, in Oxalsäure gefällt und das Oxalat in Ammoniumoxalat gelöst wurde. Nach dem Abfiltriren von einem sehr geringfügigen Rückstand wurde aus der Lösung das Thoriumoxalat durch Ansäuern gefällt und durch Glühen in Oxyd verwandelt. Bei allen diesen Operationen war die emanirende Substanz dem Thorium gefolgt.

Bei mehrmonatlicher Beobachtung fiel es nun auf, dass dieses Actinium sein Emanationsvermögen, wie überhaupt seine Radioaktivität einbüsste. Während das Ceroyd seinen geringen Rest von Activität in der nämlichen Zeit bewahrte, stellte sich bei dem Didym-Lanthanoxydgemenge das Emanationsvermögen in ähnlichem Tempo wieder ein, als es beim Thoroxyd abnahm, bis schliesslich Letzteres nur noch sehr wenig, das Didym-Lanthanoxyd dagegen stark emanirte.

Wir haben also einen ähnlichen Fall, wie er durch die schönen Untersuchungen von Rutherford und Soddy für das Verhältniss von Thorium zu Thorium X ausführlich behandelt und klargestellt worden ist. Dem Lanthan — denn das Didym ist nach Giesels Untersuchungen indifferent — folgt ein radioactiver Stoff, dessen Zerfallsproduct ein zweiter, in seinen chemischen Reactionen dem Thorium nahestehender Stoff ist. Der Letztere zerfällt weiter unter starker Emanation.

Dass diese Anschauung den Thatsachen entspricht, liess sich leicht bestätigen. Als nach mehrmonatlicher Frist das vom Thorium befreite Lanthan-Didymoxydgemisch wieder lebhaft emanirte, wurde es — sein Gewicht betrug 18 g — zusammen mit 0.5 g gewöhnlichen Thoroxys in Salzsäure gelöst und das Thorium wiederum durch Thiosulfat gefällt. Die Fällung enthielt auch jetzt fast den gesammten Träger des Emanationsvermögens und das aus der Lösung zurückgewonnene Didym-Lanthanoxydgemisch war nur noch schwach activ.

In seiner jüngsten Publicationen über diesen Gegenstand hat (Giesel¹⁾) auf die Existenz eines Emanium X hingewiesen, welches bei der Fällung des Lanthan-Emaniumoxyds durch Ammoniak in Lösung bleibt. Daher wurde versucht, wie sich das in der zuletzt beschriebenen Weise gewonnene, stark emanirende Thorium bei der Ammoniakfällung verhielte. Dabei zeigte sich, dass das so abgeschiedene Thoriumhydroxyd unverändert stark emanirte, während die Lösung nach dem Abdampfen und Vertreiben der Ammoniumsalze keinen erheblich emanirenden Rückstand liess.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass Actinium und Emanium nicht identisch sind, sondern in einem genetischen Zusammenhang stehen. Emanium, wenn wir als solches den dem Lanthan folgenden Stoff bezeichnen, erzeugt das Actinium, den dem Thorium folgenden, stark emanirenden Stoff. Der Name Emanium ist so allerdings nicht glücklich gewählt, da dieser Stoff gar nicht emanirt. Passender wäre es gewesen das Actinium nach seinem Emanationsvermögen zu benennen.

Dergleichen unpassende Trivialnamen würden vermieden werden, wenn die auf dem Gebiete der Radioaktivität thätigen Fachgenossen mit der Benennung neu entdeckter Stoffe bis zu einer gründlichen Erforschung ihrer Eigenschaften zurückhalten würden. Wenn nicht genügend charakterisirte Stoffe mit Namen versehen werden, so wirkt dies später häufig verwirrend, anstatt die Uebersicht zu erleichtern. Neben dem hier behandelten Fall sei in dieser Hinsicht besonders auf das Polonium verwiesen.

397. A. Hantzsch und K. J. Thompson: Ueber die Isomerie der sogen. Benzolazocyanessigester.

(Eingeg. am 9. Juni 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Die Producte der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Natrium-Cyanessigester sind bekanntlich zuerst in zwei verschiedenen Modificationen erhalten worden²⁾ bei denen es sich nach allen Analogieen entweder um Structurisomerie zwischen dem echten Benzolazocyanessigester, $\text{Ar.N:N.CH} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOR} \end{matrix}$, und dem Hydrazone des Keto-Cyanessigesters, $\text{Ar.NH.N:C} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOR} \end{matrix}$, oder auch um Stereoisomerie dieses Hydrazons handeln konnte. Sehr auffällig war aber der von H. Weis-

¹⁾ Diese Berichte 38, 775 [1905].

²⁾ Krückeberg, Journ. für prakt. Chem. 46, 579; 49, 32, Haller, Compt. rend. 106, 1171.