

so geschieht das in der Ueberzeugung, dass die mir am wichtigsten erscheinenden periodischen Regelmässigkeiten damit einen besseren Ausdruck finden, als in der Anordnung von Hrn. Werner, während nach dessen Ueberzeugung die Atomvolumperioden mehr der Regelmässigkeiten zum Ausdruck bringen, die ihm am wesentlichsten scheinen. Man sieht wohl, dass sich zwischen diesen Auffassungsangelegenheiten nicht objectiv entscheiden lässt.

Eine Art Compromiss-Anordnung ist übrigens schon seit längerer Zeit von Orme Masson¹⁾ vorgeschlagen und neuerdings auch von Sir William Ramsay (l. c. S. 62) adoptirt worden. Nur der hier, wie vielfach in England üblichen Einordnung des H in die Halogengruppe kann ich mich nicht ausschliessen; denn als Anfangsglied dieser Gruppe müsste er²⁾ mindestens ebenso viel negativer als Fluor sein, wie dieses das Chlor übertrifft, d. h. H würde das negativste aller bekannten Elemente sein müssen. Als Mitglied der Alkaligruppe dagegen würde H zwar erheblich weniger positiv als Li, aber immer noch positiv sein, was, wie ersichtlich, zutrifft. Allerdings erwächst dadurch die von Hrn. Werner mit Recht betonte Schwierigkeit, wie die Valenzperiode H (1) bis He (4) ausgefüllt zu denken sei.

Ueber all diese Fragen wird wohl erst die zu erhoffende Erkenntniss der Natur der Elemente Klarheit bringen und diese wird sicherlich auch das Compromiss schaffen, auf dem Hr. Werner und ich uns ohne Weiteres einig finden werden.

Breslau, 19. Juni 1905. Chem. Universitätslaboratorium.

414. F. Giesel: Ueber die »Thor-Activität« des Monazits.

(Eingegangen am 28. Juni 1905.)

Aus den Arbeiten von Elster und Geitel über die radioactiven Bestandtheile des Baden-Badener Schlammes³⁾ und von Hahn und Sackur über die des Thorianits von Ceylon⁴⁾ geht hervor, dass das Thor selbst nicht der Erzeuger der nach ihm benannten Emanation zu sein scheint.

Es ist hiernach auch anzunehmen, dass das Thor des Handels ebenfalls seine Activität nur einer spurenweisen Verunreinigung mit einer weit activeren Substanz verdankt.

¹⁾ The Classification of the Elements. London und Melbourne 1896. Verlag Melville Mullen & Slade.

²⁾ Näheres s. meine Abhandlung Zeitschr. für anorgan. Chem. l. c.

³⁾ Physikal. Zeitschr. 6, 67 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte 38, 1756 [1905].

Versuche, die ich vor einiger Zeit mit einer aus Monazit-Cerlaugen (Thor war bereits gut entfernt) erhaltenen künstlichen Baryumsulfat-Fällung angestellt habe, scheinen dies zu bestätigen. Diese Fällung, welche bekanntlich Edelerden mitreisst, war vor 2 Jahren gelegentlich der Verarbeitung von 30 kg Monazitsand erhalten und mir von Hrn. Przibylla freundlichst überlassen worden. Die Activität des Productes war etwa die doppelte vom Thoriumoxalat¹⁾ und die Abklingungsconstante der Induction mit der des Thors identisch.

Aus 1 kg, dem größten Theil der Baryumsulfat-Fällung, wurden nach Ueberführung in Chlorid die Erden durch Ammoniak vom Baryum getrennt; sie wogen als Oxalate 115 g. Bei der Umsetzung in Chlorid verblieb eine geringe Menge Sulfat unzersetzt zurück. Es zeigte sich, dass sich hier wieder die Activität bedeutend angereichert, während die der 115 g sich stark vermindert hatte. Die aus diesem Sulfat wie oben erhaltene Ammoniakfällung der Edelerden wurde noch feucht durch Extraction mit Ammoniumcarbonat in einen löslichen Antheil von 0.1 g (als Oxalat) und einen unlöslichen Theil von 2 g (als Oxalat) zerlegt.

Letztere 2 g enthielten wesentlich Cer. Nach dem Verglühen des Oxalates blieben 0.12 g in Salpetersäure ungelöst, 0.65 g wurden durch Permanganat und Magnesia gefällt, und das Filtrat gab noch 0.03 g Oxalat als Lanthan-reichsten Theil.

Erstere 0.1 g Oxalat mussten das Thor enthalten; sie wurden mit Ammoniumoxalat extrahirt und lieferten 6 mg Oxalat-Rückstand und 0.04 g Hydroxyd aus dem Filtrat. Das Hydroxyd dürfte als Thor anzusprechen sein.

Die Prüfung der Theilpräparate im Zerstreungsapparat zeigte, dass eine bemerkenswerthe Verschiebung der Activität durch die weiteren chemischen Trennungen nicht erreicht worden war; sie wiesen sämtlich einen etwa 10fach höheren Werth als Thoriumhydroxyd auf. Die Präparate erregen nicht die Leuchtschirme, wie es ein Baryum-Radium-Präparat gleicher Zerstreung thut, wahrscheinlich, weil die entladende Wirkung wesentlich auf Rechnung der Emanation zu setzen ist.

¹⁾ Anmerkung. Bei der Bestimmung der Activität der Präparate im Elster-Geitel'schen Apparat hat man ausser auf den Zustand der Reife auch auf deren wechselnde Emanationsfähigkeit, die vom chemischen Zustand abhängig ist, genau dieselbe Rücksicht zu nehmen, wie bei Emanium-Präparaten. So zerstreut z. B. Thoriumoxyd, gewonnen durch Glühen des Oxalates, etwa 5mal mehr, wie dieses. Thoriumhydroxyd durch Kalilauge gefällt sofort 50mal mehr als das angewandte selbe Oxalat.

Elster und Geitel haben in stets gefälliger Weise die Abklingungsconstanten der Induction der meisten Präparate als die des Thors bestimmt. Bei den 0.65 g Cer-Fällung zeigte die inducirte Activität das für Thor charakteristische Ansteigen kurz nach Beendigung der Exposition. Es wurde hier auch die Abklingung der Emanation selbst bestimmt und gefunden, dass sie in einer Stunde fast gänzlich verschwindet. Die physikalischen Eigenschaften gleichen ganz dem von Elster und Geitel aus Baden-Badener Schlamm erhaltenen Präparat.

Aus den Versuchen geht hervor, dass die »Thoractivität« des Monazits nicht dem Thor selbst zuzuschreiben ist, dass sie sogar einen höheren Werth erreichen kann in Präparaten, die so gut wie Thorfrei sind.

Nachtrag. Zu meiner Veröffentlichung in diesen Berichten 38, 777 [1905] sei ergänzend nachgetragen, dass aus Emanium-haltigen Cer-Erden durch wiederholte Krystallisation der Magnesiumdoppelnitrate das Lanthansalz Emanium-frei (also inactiv) erhalten werden kann.

Emanium X kann durch künstliche Baryumsulfat-Fällung aus neutraler Chloridlösung der Edelerden (frei von Thor) vollständig ausgefällt werden, so dass nach Fällung dieser durch Ammoniak EX weder in den Hydroxyden, noch im Filtrat mehr nachzuweisen ist.

415. J. v. Braun und A. Steindorff: Zur Darstellung der halogenhaltigen Aufspaltungsproducte des Piperidins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 26. Juni 1905.)

Im vorigen Jahre hat der Eine von uns über die Darstellung dreier bei der Aufspaltung des Piperidins durch Halogenphosphor entstehender Verbindungen: des Dichlorpentans, Dibrompentans und Benoyl- ϵ -chloramylamins berichtet¹⁾. Im Laufe der in den letzten Monaten ausgeführten Untersuchungen²⁾ sind wir wiederholt in die Lage gekommen, grössere Mengen dieser Verbindungen darzustellen, und wir möchten im Folgenden kurz über einige Vereinfachungen resp. Verbesserungen in ihrer Darstellungsmethode berichten, zu denen wir allmählich geführt worden sind.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2915, 3210 [1904].

²⁾ Diese Berichte 37, 3583, 3588 [1904]; 38, 169, 956 [1905].