

0.1763 g Sbst.: 0.1585 g CO<sub>2</sub>, 0.0474 g H<sub>2</sub>O. — 0.2126 g Sbst.: 8.6 ccm N (14°, 760 mm). — 0.0662 g Sbst.: 0.0761 g AgJ. — 0.1569 g Sbst.: 0.1810 g AgJ.

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J<sub>3</sub>. Ber. C 25.43, H 2.77, N 4.57, J 62.03.

Gef. » 24.52, » 3.01, » 4.76, » 62.11, 62.33.

**Darstellung von 3.4-Dimethyl-6-phenyl-4-oxo-diazin-(1.2.5) aus Diacetylmonoxim und Benzaldoximchlorhydrat.**

5 g Diacetylmonoxim und 7.8 g Benzaldoximchlorhydrat, ersteres in 5, letzteres in 10 ccm Methylalkohol gelöst, werden mit einander vermischt. Hierbei tritt eine Erwärmung bis auf ungefähr 45° ein.

Zur Abscheidung des Reactionsproductes wird das Gemisch nach 2–3-stündigem Stehen mit soviel absolutem Aether versetzt, bis eine Trübung eintritt. Diese verwandelt sich alsbald in einen feinkristallinischen, farblosen Niederschlag, der sich beim energischen Reiben vermehrt und nach einigem Stehen unter Eiskühlung den Gefässinhalt zum Erstarren bringt.

Nach dem Abfiltriren und Trocknen schmilzt dieses Rohproduct zwischen 135–145°, und nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Aceton ist der richtige Schmp. 146–147° erreicht. Die Ausbeute beträgt etwa 65 pCt. der Theorie.

#### 581. O. Hahn: Ein neues radioactives Element, das Thorium-Emanation aussendet.

(Eingeg. am 1. October 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Sackur.)

Unter obigem Titel wurde im März dieses Jahres eine vorläufige Mittheilung des Verfassers von Sir William Ramsay der Royal Society zu London vorgetragen<sup>1)</sup>. Im Folgenden sollen kurz die Resultate der weiteren Arbeit über den gleichen Gegenstand angegeben werden; sie bilden eine Bestätigung und Fortsetzung der vorläufigen Mittheilung<sup>2)</sup>. Es wird dabei der Name Radiothorium für das constante, stark radioactive Element vorgeschlagen, das aller Wahrscheinlichkeit nach den activen Bestandtheil des an sich wohl inactiven

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc. 76 A, 115. Ztschr. phys. Chem. 51, 717 [1905].

<sup>2)</sup> Die ausführlichere Beschreibung von Darstellung und Eigenschaften des activen Körpers wird im Octoberheft des Jahrbuches für Radioaktivität und Elektronik erscheinen. Dort findet sich auch die Discussion des Namens Radiothorium.

Thoriums ausmacht. Was seine Darstellung aus dem Baryum-Radium-Gemisch anbelangt, so wurde es zuerst in den leichter löslichen Laugen der Fractionirung angesammelt und dann mit etwas Eisen durch Ammoniak ausgefällt. Es stellte sich heraus, dass diese Fractionir-methode auch nach sehr häufiger Anwendung noch bei weitem nicht endgültig zum Ziele führte. Eine andere Art der Abscheidung wurde daher versucht, indem jeder einzelnen Radiumfraction, die also auch alle noch Radiothorium enthielten, ein Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt und dann hieraus mittels Ammoniak das Eisen gefällt wurde. Auch hierdurch wurde keine quantitative Trennung von Radium erzielt, ausserdem fand sich immer noch etwas Radium in den Ammoniakniederschlägen.

Eine Trennung mittels Schwefelsäure würde auch nicht zum Ziele führen, da das Radiothorium mitgerissen würde.

Durch Wiederholung der angegebenen Methoden lässt sich aber eine befriedigende Trennung des Radiothoriums vom Radium erreichen.

Eine grössere Schwierigkeit liegt dann in der Concentration der Radiothoriumfällungen. Chemisch bestehen diese hauptsächlich aus Eisen und einem den seltenen Erden angehörigen Element, dessen Natur noch nicht erkannt ist. Thorium scheint es nicht zu sein.

Die zuerst ausgeführte Methode der Trennung des Radiothors von der Hauptmenge des Eisens mittels Ammoniumoxalat oder Oxalsäure ist deshalb nicht zweckmässig, weil die Weiterverarbeitung der — natürlich nur nach mg zählenden — Oxalate ohne Verlust schwer durchzuführen ist. Einmalige Fällungen führen überhaupt niemals zum Ziele, es muss immer ein Fraktionirmechanismus eintreten. Ziemlich guten Erfolg bietet die »Carbonattrennung«. Die sauren Lösungen werden mit Ammoniumcarbonat im Ueberschuss kalt gefällt. Im Filtrat scheidet sich beim Kochen etwas basisches Carbonat aus, das relativ stärker activ ist als das kalt gefällte Carbonat. Kurz nach der Fällung sind die Activitätsverhältnisse allerdings etwas verschoben, da Thorium X in der ersten Fällung mehr concentrirt ist und in der zweiten Fällung sich erst neu zu bilden hat. — Die bald zu geringen Mengen verhindern auch hier ein mehrmaliges Wiederholen. Als weitaus stärkstes Product wurden bis jetzt 10.9 mg einer schmutzig bräunlichen, durchaus nicht einheitlichen Substanz erhalten. Sie giebt nahezu 700000-mal mehr Emanation ab als ein gleiches Gewicht gewöhnlichen Thoriums unter denselben Bedingungen; die 10.9 mg entsprechen an Activität also etwa  $7\frac{1}{2}$  kg Thorium gewöhnlicher Activität. Ausser dieser Menge sind noch kleinere Mengen geringerer Activität vorhanden; es wird aber kaum gelingen, mit dem zur Verfügung stehenden Material noch eine grössere Concentration zu erzielen oder mehr zu bekommen.

Was die Eigenschaften des Radiothorium's angeht, so sagt schon der Name, dass es die radioactiven Eigenschaften des Thorium's besitzt. Dass etwa nicht nur Thorium X vorliegt, wurde bereits frühzeitig an der Constanz der Activität erkannt. Ein über ein halbes Jahr aufbewahrtes Präparat zeigte keine Spur eines Nachlassens der Activität. Die Activität von Thorium X wäre schon nach vier Tagen auf den halben Werth gesunken. Das erste Zerfallproduct des Radiothorium's ist eben dieses Thorium X. Letzteres kann in der üblichen Weise durch Fällen mit Ammoniak vom constant activen Theil getrennt werden. Als die Zeit, während der das Thorium X auf den halben Werth sinkt, wurde 4.1 Tag gefunden. Die Zerfallconstante  $\lambda$  ist  $1.96 \cdot 10^{-6}$ . Die richtige Zahl mag in kleinen Grenzen hiervon abweichen; aus a. a. O. angeführten Gründen wurden noch nicht viel einwandfreie Messungen hierüber angestellt. Rutherford und Soddy geben 4 Tage an.

Am eingehendsten untersucht wurde die Emanation. Als Mittel aus einer grossen Anzahl von gut übereinstimmenden Emanationsmessungen mit den verschiedensten Radiothorpräparaten ergab sich für  $\lambda$  der Werth  $1.3 \cdot 10^{-2}$ , die Emanation zerfällt auf den halben Werth in 53.3 Secunden. Von anderen Seiten wurde für Thoriumemanation 51.2 und 54 Secunden gefunden. Die ausserordentlich grosse Menge der Emanation bedingt natürlich sehr charakteristische Erscheinungen im Dunkelzimmer, die sich äusserlich kaum von denen der Actinium-Emanation unterscheiden. Oeffnet man das Gläschen, das die 10.9 mg Substanz auf einem in Papier eingehüllten Filterchen enthält, so breitet sich die Emanation wolkenartig über dem Zinksulfidschirm aus, beim Fortblasen verschwindet dann das charakteristische Leuchten natürlich. Auffallend ist, dass die Emanation in die Höhe geht und nicht, wie vernuthet wurde, sich nach unten senkt. Will man nicht die bisher übliche Auffassung, dass alle radioactiven Elemente solche mit hohem Atomgewicht sind, aufgeben, so fehlt hierfür die Erklärung; messbar höhere Temperatur als die Umgebung war nicht zu constatiren. Dieselbe Eigenschaft zeigt übrigens sehr deutlich auch die Actinium-Emanation, während die auch ohne Schirm sichtbare Radium-Emanation sich deutlich wie ein schweres Gas verhält.

Da die Thorium-Emanation immer zwei bis drei Minuten zur Ansammlung bedarf, so muss man nach dem Fortblasen der Emanation wieder so lange das Gläschen verschliessen, um das Maximum der Leuchtwirkung zu erreichen.

Nach den Untersuchungen Rutherford's verhalten sich feste Thoriumverbindungen in ihrer Emanationsfähigkeit sehr verschieden; durch Glühen »deemanirte« Proben geben nur noch sehr wenig Emanation ab und nähern sich in dieser Beziehung sehr dem Radium,

das ja im festen Zustande nur minimale Mengen Radium-Emanation nach aussen abgibt. Auch hierin zeigte sich die Uebereinstimmung des Radiothorium's mit dem »gewöhnlichen« Thorium. Die sich bewegende Emanation ist nach dem starken Glühen meiner Radiothorpräparate nicht mehr zu erkennen, die directe Leuchtwirkung auf Zinksulfid- wie Platin-Schirm aber beträchtlich vermehrt. Die sämmtliche inducirte Activität wird eben in dem Präparat aufgespeichert, die totale Activität also grösser nach dem Glühen als vor dem Glühen. Da die Thoriumemanation durch flüssige Luft condensirt wird, so erhält man durch Eintauchen in flüssige Luft vorübergehend dasselbe Resultat wie durch Glühen. Die Emanation condensirt sich im Präparat, die inducirte Activität häuft sich bis zum Gleichgewicht an, das Präparat wird stärker activ. Nach dem Herausnehmen wird es im selben Maasse wieder schwächer. Radiothorium selbst leuchtet nicht, aber das Gläschen, in welchem ein sehr starkes Präparat aufgehoben wird, zeigt dem gewöhnten Auge im Dunkeln deutliche Fluorescenz. Ganz ähnlich wie beim Actinium oder Giesel's Emanium, werden durch die starken Radiothoriumpräparate Gegenstände, die man in deren Nähe bringt, stark radioactiv. Bringt man etwas Papier in das Gläschen, das die 10.9 mg stärkster Substanz eingewickelt enthält, so zeigt das Papier nach einigen Stunden auf dem Schirm sehr starke Leucht- wirkung. Diese inducirte Activität auf dem Papier lässt sich natür- lich nicht beliebig steigern; ist das radioactive Gleichgewicht herge- stellt, so bleibt es so lange constant, als es in der Nähe des Prä- parates sich befindet. Wird es entfernt, so klingt die inducirte Activität natürlich ab. Das sogen. Scintilliren der  $\alpha$ -Strahlen ist mit solchen inducirt activen Gegenständen glänzend zu sehen.

Zur Messung des Abklingens der inducirten Activität wurden drei verschiedene Methoden ihrer Darstellung angewandt. Die erste Methode war die auch schon früher häufig benutzte Methode des Concentrirens auf dem negativ elektrisch geladenen Stab oder Draht.

Eine zweite, bei dieser Arbeit sehr häufig benutzte Art der Dar- stellung war die Condensation der Emanation mittels flüssiger Luft in einer Glasspirale, Auflösen der inducirten Activität in verdünnter Säure und Eindampfen auf Uhrglas oder Schälchen.

Die einfachste Methode ist die schon oben gestreifte: Man bringt irgend einen Gegenstand in die Nähe des starken Präparates; nach einem Tage entfernt man und misst den Abfall im Elektroskop oder Elektrometer. Eines der letzteren ist zu den quantitativen Messungen natürlich immer nöthig. Es ergab sich als Mittel vieler Messungsreihen eine Zerfallsconstante  $\lambda = 1.82 \cdot 10^{-5}$ . Die Zeit, in der halber Werth erreicht ist, beträgt 10.6 Stunden; früher nahm man meist 11 Stunden für diesen Werth an, doch scheint in neuerer Zeit auch von anderer

Seite 10.6 gefunden worden zu sein. Die in jüngster Zeit von zwei verschiedenen Seiten ausgeführte Spaltung der inducirten Thoractivität in Thorium A und Thorium B wird dadurch natürlich nicht berührt<sup>1)</sup>.

Von den chemischen Eigenschaften des Radiothoriums lässt sich noch nicht viel sagen. Die minimale Menge erschwert die Untersuchung sehr, ganz quantitative Fällungen der Activität werden nie erreicht, viel chemische Operationen können daher leicht eine ganz gewaltige »Verdünnung« der Substanz hervorbringen. Die Reactionen des Radiothoriums scheinen die der seltenen Erden zu sein, was ja auch das naheliegendste ist. Ob sich Radiothorium aber chemisch ganz genau wie Thorium verhält, ist sehr zweifelhaft, verschiedene Erscheinungen sprechen dagegen.

Bei allen chemischen Versuchen ist auf Thorium X Bedacht zu nehmen, das unter Umständen anfängliche Verschiebungen bedingt. Daher sind die Messungen immer mindestens zweimal zu verschiedenen Zeiten vorzunehmen. Dass das Radiothorium von allen Niederschlägen oft in ziemlich bedeutender Menge mitgerissen wird, kann anfangs leicht zu Irrthümern über die chemische Zugehörigkeit führen.

Die Gründe, die dafür sprechen, dass das Radiothorium den radioactiven Bestandtheil des Thoriums, das dann selbst inactiv ist, ausmacht, sind an anderem Ort näher discutirt<sup>2)</sup>; sie führten auch zu der Wahl des Namens. Vorkommen und Verhalten des Radiothoriums lassen dann die Möglichkeit ins Auge fassen, dass dieses das erste langsame Umwandlungsproduct des Thoriums ist. Zwischen Thorium und Radiothorium bestände also ein ähnlicher genetischer Zusammenhang, wie zwischen Uran und Radium, ein Zusammenhang, der in jüngster Zeit durch die Untersuchungen Soddy's<sup>3)</sup> experimentell bewiesen ist.

University College London.

<sup>1)</sup> 1. J. M. W. Slater, Inducirte Activität des Thoriums. Chem. Central-1905 I, 1629.

2. W. von Lorch, Desgl. Ber. d. Wiener Akad. 1905. 2. März.

<sup>2)</sup> cf. auch Sackur, diese Berichte 38, 1756 [1905].

<sup>3)</sup> Phil. Mag. [6] 9, 768. Cfr. Boltwood, Amer. Journ. Science [4] 20, 239.