

Aus obigen Versuchen, die auf breiterer Basis weitergeführt und u. a. auf die substituirten Acetessigester<sup>1)</sup> ausgedehnt werden, geht der ausserordentlich grosse Einfluss der Raumerfüllung auf den Reactionsverlauf hervor.

Wie auch die Stabilität des Malonylcomplexes in ganz unerwarteter Weise durch anscheinend geringfügige Aenderungen der Zusammensetzung alterirt wird, zeigt folgende Beobachtungsreihe.

Diäthylmalonylchlorid, ohne besondere Vorsicht tropfenweise in concentrirtes, wässriges Ammoniak eingetragen, giebt sofort nahezu reines Diamid.

Ganz ebenso verhält sich Dimethylmalonylchlorid. Macht man indess den gleichen Versuch mit Methyl-äthylmalonylchlorid, dann bleibt die Ammoniaklösung selbst nach starkem Eindampfen klar, und man erhält als Hauptproduct der Reaction das von Scheuble und Löbl zuerst beschriebene<sup>2)</sup> Methyl-äthyl-acetamid.

Malonylchlorid selbst wird bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak vollständig zerstört.

### 36. W. Marckwald: Ueber die Radioaktivität der Uranyl-Doppelsalze.

[Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität.]

(Eingeg. am 8. Januar 1906; vorgetr. vom Verf. i. d. Sitzung vom 15. Januar.)

In mehreren Veröffentlichungen der neueren Zeit ist die auffallend grosse Radioaktivität gewisser Uranyldoppelsalze hervorgehoben worden. R. J. Meyer und Fritz Wendel<sup>3)</sup> haben zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass das Kalium- und Ammonium-Uranylнитrat »starke radioactive Wirkungen gegenüber der photographischen Platte zeigen«. Etwas eingehender hat E. Rimbach<sup>4)</sup> diese Frage behandelt. Er untersuchte in Gemeinschaft mit H. Bürger und A. Grewe zahlreiche Uranyldoppel-Nitrate, -Chloride, -Sulfate mit Alkalien und anderen Basen und fand, dass die meisten der geprüften Salze bei 24-stündiger Exposition keinerlei Schwärzung der photographischen Platte bewirkten. »Wohl trat aber eine solche kräftig auf bei dem Kalium- und Rubidium-Doppelsulfat und am intensivsten bei den Doppelnitraten des Kaliums, Ammoniums und Rubidiums.« Rimbach's Mitarbeiter,

1) Peters, *Ann. d. Chem.* 252, 343 [1890].

2) *Monatsh. für Chem.* 25, 1097 [1904].

3) Diese Berichte 36, 4655 [1903]. 4) Diese Berichte 37, 461 [1904].

A. Grewe, beschreibt in seiner Dissertation<sup>1)</sup> umfassendere Versuche über die Radioaktivität, namentlich des Uranylkaliumnitrats, verglichen mit derjenigen des Uranyl-nitrats. Er hat die Radioaktivität beider Salze nicht nur mittelst der photographischen Platte, sondern auch am Elektroskop verglichen und kommt zu dem Ergebniss, dass die Salze sich im letzteren Falle als der Grössenordnung nach gleich stark activ erwiesen, dass dagegen das Doppelsalz auf die photographische Platte in 24 Stunden intensiv, das Uranyl-nitrat selbst kaum merklich einwirkte.

Die grundlegenden Untersuchungen von H. Becquerel, sowie von P. und S. Curie über die Radioaktivität des Urans und seiner Verbindungen zeigten, dass in den zahlreichen, von ihnen untersuchten Uranverbindungen die Stärke der Activität dem Gehalt der Verbindung an Uran ungefähr entspricht. Diese Thatsache bildet eine der wesentlichsten Stützen für die so fruchtbare Theorie Rutherford's über die Ursache und das Wesen der Radioaktivität. Es leuchtet wohl ohne weiteres ein, dass die Grundlagen unserer theoretischen Anschauungen erschüttert würden, wenn die Annahme der oben genannten Autoren zuträfe, dass gewisse Uranverbindungen eine höhere Radioaktivität besitzen könnten, als das Uran selbst.

Aus diesem Grunde schien es von Interesse, diese Frage eingehend zu untersuchen. Hr. Dr. R. J. Meyer hatte die Liebenswürdigkeit, mir für diesen Zweck seine Präparate zur Verfügung zu stellen. Ich bin ihm dafür zu bestem Danke verpflichtet. Nicht minderen Dank schulde ich Hrn. Dr. H. Grossmann, welcher mir zwei bisher noch nicht beschriebene Aethylendiamindoppelsalze des Uranyls, nämlich das Sulfat und Nitrat, überliess, von denen das Letztere eine abnorm starke Wirkung auf die photographische Platte zeigt.

Neben den genannten Aethylensalzen habe ich besonders das Uranylkaliumnitrat, Uranylthalliumnitrat und eine Probe des zur Herstellung dieser Salze verwendeten Urannitrats zur Untersuchung herangezogen. Die Activität der Salze wurde zunächst in bekannter Weise an einem empfindlichen Elektrometer quantitativ bestimmt und bei allen Salzen der Grössenordnung nach gleich gefunden. Da die mir zur Verfügung stehenden Mengen der Salze ihre Ausbreitung nur auf eine Fläche von 16 qcm gestatteten, so war der gemessene Sättigungsstrom zu gering, als dass sich Unterschiede feinerer Art hätten bemerkbar machen können. Er betrug ca.  $0.2 \cdot 10^{-11}$  Ampère. Diese Messungen bestätigen und ergänzen also die Beobachtungen, welche

---

<sup>1)</sup> Beiträge zur Kenntniss der Doppelsalze im Umwandlungsintervall. Bonn 1905.

Grewe am Elektroskop gemacht hat. Demnach ist die  $\alpha$ -Strahlung aller untersuchten Salze annähernd die gleiche, wie es die Theorie verlangt.

Es fragte sich nun, ob die  $\beta$ -Strahlung erhebliche Unterschiede aufweisen würde. Die oben genannten Autoren, mit Ausnahme von Grewe, haben nicht ausdrücklich angegeben, dass sie bei ihren photochemischen Versuchen die lichtempfindliche Platte durch lichtdichtes Papier gegen eine etwaige Lichtwirkung geschützt haben. Nur Grewe betont, dass die Wirkung des Kaliumuranyl-nitrates auf die photographische Platte durch lichtdichtes Papier ohne merkliche Schwächung erfolge. Diese letztere Angabe beruht nun nach meinen Versuchen unzweifelhaft auf einem Irrthum.

Eine photographische Platte wurde in lichtdichtes Papier so eingehüllt, dass sich auf der Schichtseite eine einfache Papierlage befand. Auf diese wurden Marken aus Glas, Bleidraht und dünnem Aluminiumblech in geeigneter Weise vertheilt und auf diese Marken die fünf oben genannten Salze, die sich in dünnwandigen, flachen Glasfläschchen befanden, direct aufgelegt. Nach 24 Stunden wurde die Platte entwickelt. Die Einwirkung war bei allen Salzen gleichmässig äusserst gering und kaum wahrnehmbar. Als der Versuch unter sonst gleichen Bedingungen, aber mit 6-tägiger Expositionszeit wiederholt wurde, zeigte sich die Platte überall, wo die Salze gelegen hatten, deutlich geschwärzt. Die Glas- und Blei-Marken traten als hellere Schattenbilder hervor, während die Aluminiummarken, welche für  $\beta$ -Strahlen leicht durchlässig sind, sich schwächer abzeichneten. Die Wirkung war auch hier bei allen fünf Salzen ungefähr die gleiche. Demnach ist auch ein erheblicher Unterschied in der  $\beta$ -Strahlung der fünf Salze nicht festzustellen.

Ganz anders war nun das Ergebniss, wenn die Salze im Glasfläschchen direct auf die photographische Platte gelegt wurden. Nach 24 Stunden zeigte sich die Platte dort, wo das Kaliumuranyl-nitrat und das Aethylendiaminiumuranyl-nitrat gelegen hatten, stark geschwärzt, dagegen war die Wirkung des Uranyl-nitrats, des Thalliumuranyl-nitrats und des Aethylendiaminiumuranylsulfates zwar deutlich, aber sehr viel schwächer. Dass es sich hier um eine Wirkung von Lichtstrahlen, nicht aber um Becquerel-Strahlen handelt, folgt schon aus dem Obigen, zeigte sich aber noch deutlicher, als auf die photographische Platte Marken aus Glas, lichtdichtem Papier und Aluminiumblech gelegt wurden und über diese die Fläschchen. Das 1.5 mm dicke Glas wurde von den wirksamen Strahlen ohne Schwächung durchdrungen, dagegen warfen das Papier und Aluminium von 0.2 mm Dicke scharfe Schatten.

Dieses Resultat zeigt also, dass die genannten Uransalze Lichtstrahlen aussenden, und zwar das Kalium- und Aethylendiaminium-Doppelnitrat in sehr viel höherem Grade als die anderen Salze. Jene beiden Doppelsalze unterscheiden sich von den drei anderen schon auf den äusseren Anblick hin durch ihre hervorragend schöne Fluorescenz. Ihr Leuchtvermögen konnte nun zweierlei Ursache haben. Das Nächstliegende war, daran zu denken, dass diese Salze wie andere phosphorescirende Stoffe nach der Belichtung längere Zeit Licht ausstrahlen. Indessen zeigte sich die photochemische Wirkung dieser Salze auch nach wochenlangem Aufbewahren im Dunkeln in keiner Weise geschwächt. Also bleibt nur die Annahme übrig, dass in den fluorescirenden Uransalzen ein Theil der Becquerel-Strahlung in Lichtenergie umgewandelt wird, und zwar in um so höherem Maasse, je stärker die Salze fluoresciren.

### 37. Arthur Michael: Zur Isomerie- und Tautomerie-Frage.

(Eingegangen am 11. December 1905.)

Seit längerer Zeit mit der Lösung der Aufgabe beschäftigt, ob durch die jetzigen Ansichten über Structur- und Raum-Chemie die Isomeriezahl organischer Verbindungen richtig zum Ausdruck kommt, sehe ich mich durch das angemeldete Referat über eine Abhandlung von Erlenmeyer jun.<sup>1)</sup>, über die Existenz von vier Zimmtsäuren, zu einem vorläufigen Bericht über die von mir erhaltenen Resultate veranlasst.

Bekanntlich stellte W. Wislicenus<sup>2)</sup> zwei isomere Formyl-phenyllessigester, ein flüssiges und ein bei ca. 70° schmelzendes Derivat, dar. Bei einer Neubearbeitung dieses Gegenstandes bin ich zu wesentlich abweichenden Resultaten gelangt. Fällt man eine Lösung des Natriumderivats mit Kohlendioxyd, so erhält man ein Oel, welches bald erstarrt und dann bei etwa 50° nicht sehr scharf schmilzt. Bei Anwendung von Schwefelsäure als Fällungsmittel hängt der Schmelzpunkt des Niederschlages von der Ausführung des Säurezusatzes und von der Concentration der Säure ab. Fügt man zu der Lösung des Esters in verdünnter Natronlauge Schwefelsäure von mindestens

<sup>1)</sup> Diese Berichte, Tagesordnung zu Heft Nr. 13 [1905]; während der Correctur dieser Arbeit zum Druck gelangt: diese Berichte 38, 3496—3503 [1905].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 291, 147 [1896].