

Aus der übergeschleuderten dunkelbraunen Flüssigkeit, deren Geruch an Benzaldehyd und Phenyl-nitromethan erinnerte, kamen nach längerem Stehen ca. 9 g Dibenz-hydroxamsäure.

Die Zersetzung dürfte wohl, wenigstens im ersten Fall, auf einen Gehalt des Phenyl-nitromethans an Benznitrolsäure zurückzuführen sein. Beim Verseifen des Phenyl-isonitro-acetonitril-natriums durch Kochen mit Alkalilauge spaltet sich ein kleiner Teil des entstandenen Phenyl-nitromethan-alkalis in Nitrit und Stilben¹⁾. Beim Ansäuern dieser nitrihaltigen Phenyl-nitromethan-Lösung ist also Gelegenheit zur Bildung von Benznitrolsäure gegeben. Diese äußerst zersetzliche Substanz gibt bei ihrem Zerfall neue Mengen Stickstofftrioxyd²⁾, die weiteres Phenyl-nitromethan in Benznitrolsäure umwandeln werden.

526. W. Marckwald: Zur Kenntnis des Mesothoriums.

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. November 1910.)

Im Jahre 1907 hat O. Hahn³⁾ zunächst indirekt nachgewiesen, daß sich das Thorium im radioaktiven Atomzerfall in ein Metabolon umwandelt, dessen Halbwertsperiode etwa $5\frac{1}{2}$ Jahre beträgt, und das bei der technischen Gewinnung des Thoriums aus den Erzen im Fabrikationsprozeß von diesem getrennt wird. Er nannte es Mesothorium. Später hat Hahn diesen Stoff in den Fabrikationsrückständen aufgefunden. Er zeigte⁴⁾, daß das Mesothorium nicht direkt in Radiothorium umgewandelt wird, sondern daß ein kurzlebige Zwischenprodukt, Mesothorium II (Halbwertsperiode 6.2 Stunden) entsteht. Neuerdings ist es Hahn⁵⁾ gelungen, diesen Stoff soweit zu konzentrieren, daß seine Wirkung diejenige reiner Radiumsalze, auf gleiches Gewicht bezogen, um das mehrfache übertrifft. Über die chemischen Eigenschaften des Mesothorium I und die Art seiner Auffindung und Gewinnung hat der Autor keinerlei Mitteilungen gemacht.

Vor kurzem wurde mir nun von einer chemischen Fabrik ein »Radiumpräparat« zur Untersuchung übergeben, dessen Radiumgehalt ich ermitteln sollte. Es bestand im wesentlichen aus Bariumchlorid.

¹⁾ Wislicenus und Endres, diese Berichte **36**, 1194 [1903].

²⁾ Wieland und Semper, diese Berichte **39**, 2522 [1906].

³⁾ Diese Berichte **40**, 1462, 3304 [1907].

⁴⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. **9**, 246 [1908].

⁵⁾ Vortrag in der Sitzung der Deutsch. Chem. Ges. vom 11. Juli d. J.

Nach seiner γ -Strahlung hätte es einen Gehalt von mehr als 1% an Radiumchlorid enthalten müssen. Als aber das Emanationsvermögen untersucht wurde, zeigte sich, daß die entwickelte Radiumemanation nur einem Gehalt von etwa 0.2% Radium entsprach. Die nähere Untersuchung ergab, daß der größte Teil der γ -Strahlung (etwa 80%) von Mesothorium II herrührte. Wenn man nämlich die wäßrige Lösung des Salzes mit einer Spur Eisenchlorid versetzte und die Lösung dann ammoniakalisch machte, so fiel mit dem Eisenhydroxyd das Mesothorium II aus. Von dem Niederschlag ging nun eine starke γ -Strahlung aus, während das durch Eindampfen der Lösung zurückgewonnene Bariumchlorid fast sein gesamtes γ -Strahlungsvermögen eingebüßt hatte. Während aber der Niederschlag mit einer Halbwertszeitkonstante von etwas über 6 Stunden sein Strahlungsvermögen verlor, gewann das Salz schon innerhalb eines Tages den größten Teil seines Strahlungsvermögens zurück. Der ammoniakalische Niederschlag mußte auch das aus dem Mesothorium gebildete Radiothorium enthalten. In der Tat hinterließ nach dem Abklingen des Mesothoriums II noch ein α -strahlender Rest, der Thoriumemanation lieferte.

Auf Anfrage bestätigte mir denn auch die Fabrik, daß ihr »Radiumpräparat« durch Verarbeitung von Rückständen Uran und Thorium enthaltender Erze gewonnen war.

Das Mesothorium ist dem Radium chemisch offenbar völlig ähnlich. Es ist mir bisher nicht gelungen, eine Reaktion aufzufinden, um es vom Barium und Radium zu trennen. Beim Umkrystallisieren des Chlorids reichert es sich mit dem Radium in den schwerer löslichen Krystallisationen an.

Diese völlige Ähnlichkeit der beiden radioaktiven Elemente ist sehr interessant. Es ist nämlich bisher noch nicht gelungen, die vier Elemente Thorium, Radiothorium, Ionium und Uran X durch chemische Reaktionen zu trennen. Es scheint nun, daß noch eine zweite Gruppe radioaktiver Elemente von unter einander gleichen chemischen Eigenschaften existiert, zu denen außer Radium und Mesothorium vielleicht noch andere Metabole gehören.

Durch die Kenntnis der chemischen Eigenschaften des Mesothoriums ist das Verfahren seiner Gewinnung aus den Rückständen der Thoriumfabrikation gegeben. Es wird demjenigen der Radiumgewinnung aus den Uranerzrückständen einfach nachzubilden sein. Freilich dürften die aus dem Monazit zu gewinnenden Mesothoriumpräparate wegen dessen Uragehalt stets auch einen Gehalt an Radium aufweisen, solange es nicht gelingt, diese beiden Stoffe zu trennen. Andererseits wird das aus uranreicheren Thoriumerzen, wie z. B. dem Thoriomit, stammende Radium stets Mesothorium enthalten.

Da Radium die etwa 300-fache Lebensdauer gegenüber dem Mesothorium hat, so ist es von größter Wichtigkeit, bei der Anschaffung von »Radiumpräparaten« die Möglichkeit eines Gehaltes an Mesothorium zu beachten. Wie in dem von mir untersuchten Falle im besten Glauben ein minderwertiges Präparat in den Handel gebracht werden sollte, so liegt auch die Gefahr einer absichtlichen Verfälschung nahe. Das einfachste Mittel zur Prüfung eines Radiumpräparates auf einen etwaigen Mesothoriumgehalt dürfte bis auf weiteres darin bestehen, daß man es kurze Zeit erhitzt, um die Emanation auszutreiben. Das Präparat muß dann nach Verlauf einiger Stunden sein γ -Strahlungsvermögen verloren haben, das es erst im Verlaufe von vielen Wochen wieder voll erreicht. Statt es zu erhitzen, kann man es natürlich auch in Wasser lösen und die Lösung wieder abdampfen. Bleibt nach dem Austreiben der Radiumemanation und dem innerhalb weniger Stunden erfolgenden Abklingen des Radiums C noch eine γ -Strahlung zurück, so rührt diese vom Mesothorium her. Das Verhältnis der γ -Strahlungen vor und nach der Behandlung gibt einen Maßstab für das Mischungsverhältnis von Radium und Mesothorium.

526. Fr. Fichter und Ph. Sjöstedt: Die elektrolytische Oxydation aromatischer Sulfide.

(Eingegangen am 15. November 1910.)

Die elektrolytische Oxydation organischer Stoffe ist in präparativer Richtung noch lange nicht so gründlich durchgearbeitet wie die elektrolytischen Reduktionsmethoden. Es erschien uns darum von Interesse, das Verhalten von solchen organischen Stoffen an der Anode zu untersuchen, in welchen mehr oder weniger widerstandsfähige Kohlenwasserstoffreste mit einem der Oxydation leicht zugänglichen Schwefelatom verknüpft sind; wir wählten zunächst Benzylsulfid und Phenylsulfid als Ausgangsmaterial.

Beim Benzylsulfid ist es nun möglich, je nach den Bedingungen drei verschiedene Produkte durch die elektrolytische Oxydation zu erzielen. Unter allen Umständen wird eine Lösung von Benzylsulfid in Eisessig und eine Platinanode verwendet, und in allen drei Fällen ist ein Diaphragma entbehrlich, weil die Oxydationsprodukte an der Platinkathode nur in geringem Maße reduziert werden, ein für präparative Zwecke nicht zu unterschätzender Vorteil. Versetzt man die Eisessiglösung mit konzentrierter Salzsäure und elektrolysiert