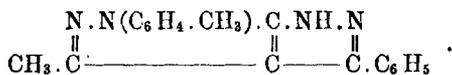


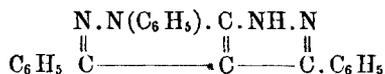
1-*p*-Tolyl-3-methyl-4-phenyl-bipyrazol,

Aus dem 1-*p*-Tolyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlor-pyrazol durch 12-stündiges Erhitzen mit 50-proz. Hydrazinhydrat im Rohre auf 160—175°. Aus Eisessig weiße, verfilzte, halogenfreie Nadeln vom Schmp 244°. Ausbeute quantitativ.

0.1052 g Sbst.: 18.0 ccm N (20°, 758 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (288.17). Ber. N 19.45. Gef. N 19.42.

1.3.4-Triphenyl-bipyrazol,



Wie oben aus dem 1.3-Diphenyl-4 benzoyl 5-chlor-pyrazol. Aus Eisessig verfilzte, chlorfreie Nadeln vom Schmp. 233°.

0.1330 g Sbst.: 20.0 ccm N (24°, 762 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (336.17). Ber. N 16.68. Gef. N 16.82.

35. Elisabeth Rona: Über den Ionium-Gehalt in Radium-Rückständen.

(Eingegangen am 12. Dezember 1921.)

Über das Abzweignungsverhältnis des Aktiniums aus der Uran-Reihe liegen mehrere Arbeiten vor. Boltwood¹⁾, der als erster die Annahme eines genetischen Zusammenhanges zwischen Aktinium und Uran machte, schloß aus seinen Versuchen, daß rund 8 % der Uran-Atome in Aktinium übergehen. Die Entdeckung des Protaktiniums bot O. Hahn und L. Meitner²⁾ einen neuen einwandfreieren Weg zur Bestimmung dieses Abzweignungsverhältnisses und führte zu dem viel kleineren Wert von 3 % \pm 0.3. In letzterer Zeit hat St. Meyer³⁾ aus Protaktinium-Bestimmungen den Wert zu 4 % berechnet. In bemerkenswerter Übereinstimmung damit steht der von G. Kirsch⁴⁾ angegebene Wert von 4.2 %, der aus dem experimentell bestimmten Verhältnis von Uran Y zu Uran X erschlossen wurde. Da der von Hahn und Meitner gefundene Prozentsatz um 30 % von den im Wiener Radium-Institut bestimmten Werten abweicht und eine ge-

¹⁾ Sill. Journ. **22**, 209 [1906].

²⁾ B. **52**, 1812 [1919].

³⁾ Mitt. aus d. Inst. f. Radium-Forschung Nr. 130 [1920].

⁴⁾ Sitzungsber. d. Akad. Wien **129**, 309 [1920].

nauere Kenntnis dieser Größe aus theoretischen Gründen von gewisser Bedeutung ist, war es wünschenswert, auf diese Frage noch einmal zurückzukommen.

Bei Bestimmungen von Protaktinium ist es nun sehr wichtig, den Ionium-Gehalt des Materials zu kennen, denn da das Ionium auch α Strahlen von geringer Durchdringungsfähigkeit besitzt, kann es unter Umständen die Protaktiniummessungen verfälschen. Ich habe daher auf Veranlassung von Prof. O. Hahn und Prof. L. Meitner eine Anzahl Ionium-Bestimmungen in Radium-Rückständen ausgeführt, und zwar einerseits in den bei der technischen Radium-Fabrikation sich ergebenden sog. »Rückrückständen« des Wiener Radium-Instituts, andererseits in den bei der Bearbeitung von Pechblende mit Salpetersäure ungelöst bleibenden Rückständen. Eine — allerdings indirekte — Ionium-Bestimmung liegt bereits vor, und zwar in einer Thorium-Analyse, die auf Veranlassung von St. Meyer von Ph. Hörnes¹⁾ in den Rückrückständen ausgeführt worden ist. Später hat St. Meyer²⁾ unter Zugrundelegung dieser Analyse den Ionium-Gehalt der Rückstände berechnet.

Sorgfältige Ionium-Analysen in der Pechblende selbst sind von Boltwood³⁾ ausgeführt worden. Alle diese Untersuchungen bedienen sich rein chemisch-analytischer Methoden. Sie sind angesichts der sehr kleinen Mengen nicht leicht durchzuführen.

Nachdem die Tatsache der Isotopie die sogenannte »Indicator-Methode« als wichtiges analytisches Hilfsmittel dargeboten hatte, können auch sehr kleine Mengen mit größerer Genauigkeit als bisher nachgewiesen werden. Man kontrolliert die Wirksamkeit einer chemischen Abtrennung durch vorherige Zugabe eines radioaktiv leicht nachweisbaren Isotops.

In der vorliegenden Arbeit wurde von dieser »Indicator-Methode« Gebrauch gemacht: Zur Bestimmung des Ioniums wurde so vorgegangen, daß zu der zu bestimmenden Substanz eine genau bekannte Menge des mit Ionium isotopen Urans X zugegeben wurde. Ionium hat, wie bekannt, sehr leicht absorbierbare α -Strahlen. Es ähnelt hierin den ebenfalls α -strahlenden Substanzen Protaktinium und Polonium. Uran X dagegen hat durchdringende β Strahlen, eine Halbwertszeit von rund 24 Tagen und kann durch diese beiden Eigenschaften genau und mit großer Leichtigkeit charakterisiert werden. Die bei den verwendeten Methoden erhaltenen Ausbeuten an Ionium ließen sich also durch einfache β -Strahlen-Messungen bestimmen, denn

¹⁾ Sitzungsber. d. Akad. Wien 128, 897 [1919].

²⁾ Amer. Journ. Science 25, März, April, Juni [1908].

³⁾ Sitzungsber. d. Akad. Wien 12, 603 [1912].

die zu den Versuchen gegebenen Mengen an Uran X wurden so groß gewählt, daß die geringe β -Strahlen-Aktivität der in den Proben sonst noch enthaltenen aktiven Stoffe dagegen nicht in Frage kommt. Jede Analysenmethode wurde auf diese Weise mit Uran X geprüft und nur, wenn kein Zweifel an der Richtigkeit und der Art des Verlaufs der Reaktion möglich war, wurden Bestimmungen ohne Uran X vorgenommen.

Ionium-Bestimmungen aus den »Rückrückständen«.

Versuch I: 5 g Rückrückstände werden mit 50 mg Ta_2O_5 und mit 20 mg $La(NO_3)_3$ versetzt, mit der ungefähr 10-fachen Menge $NaHSO_4$ aufgeschlossen, gelöst, mit NH_3 gefällt, filtriert. Der Niederschlag wird mit 10-proz. HF und etwas H_2SO_4 einige Stunden am Wasserbad erwärmt und filtriert. War die Substanz noch nicht ganz aufgeschlossen, so wurde sie noch 1—2-mal der Bisulfat- und darauffolgenden Flußsäure-Behandlung unterworfen. Dabei geht Pa mit eventuellen Uranresten in die Flußsäure-Lösung; ungelöst bleiben die Sulfate der Erdalkalien, Pb und Th, also auch das mit dem Th isotope Io. Um nun das Th von Ra und etwa vorhandenem Radioblei zu trennen, wurde der in der Flußsäure unlösliche Teil mit H_2SO_4 mehrmals abgeraucht, mit Eiswasser ausgezogen, filtriert und ausgewaschen. Das Th-Io geht dabei in Lösung, wie Kontrollversuche mit Uran X gezeigt hatten. Das Filtrat wird nun mit NH_3 gefällt, filtriert gewogen, dann fein pulverisiert und ein abgewogener Teil in Chloroform aufgeschlämmt und mit einem feinen Haarpinsel auf ein vorher gewogenes Aluminiumblech aufgetragen. Nach Verdampfen des Chloroforms bleibt eine sehr dünne Schicht zurück, die gewogen und im α -Elektroskop gemessen wird. Die Gesamtktivität in willkürlichen Einheiten betrug 10296.

Versuch II: Nach genau derselben Methode wurden 11600 Einheiten gefunden.

Um die Substanz von allen radioaktiven Verunreinigungen (mit Ausnahme des mit Io isotopen RaAC) zu befreien, wurden beide Produkte noch einer besonderen Reinigung unterzogen. Als radioaktiver Indicator wurde, wie schon erwähnt, Uran X benutzt. Als Beispiel sei ein solcher Versuch hier angeführt.

Versuch III: 10.2 mg des Präparates aus Versuch I zusammen mit UX von der β -Aktivität 150 wurde mit 2 mg $PbCl_2$ versetzt. In verd. HCl gelöst; die klare Lösung wurde mit etwas NH_3 abgestumpft, mit H_2S gefällt, um das mit dem PbS etwa vorhandene RaD und RaE abzuschneiden. Das Filtrat wurde, um es von H_2S zu befreien, eine Zeitlang gekocht, mit einigen mg $Zr(NO_3)_4$ versetzt und mit $Na_2S_2O_3$ -Lösung gefällt. Im Filtrat wurde die Fällung nach Zugabe derselben Menge $Zr(NO_3)_4$ wiederholt.

	β -Aktivität in willkürlichen Einheiten
I. Fällung	143.7
II. Fällung	4.8
zusammen	148.5 gef. statt

der zugegebenen 150 Einheiten.

Versuch IV: 13.8 mg des Rohproduktes aus Versuch II mit Uran X von der β -Aktivität 320 wurden so gereinigt, wie oben angegeben. Gefundene β -Aktivität 294.

Die gute Übereinstimmung zwischen der ursprünglich zugesetzten Uran-X-Menge und der nach der Reinigung gefundenen Menge zeigt, daß der Prozeß ohne nennenswerte Verluste durchführbar ist.

Weitere fünf Versuche sind nach derselben Methode durchgeführt worden, aber ohne Zugabe von Uran X.

Um die Reinheit der Präparate zu prüfen, wurden die Aktivitäten und die Absorbierbarkeit der Strahlen längere Zeit messend verfolgt, und zwar auf Grund folgender Überlegung: Das Ionium ist isotop nicht nur mit dem hier als Indicator benutzten Uran X und dem Thorium, sondern auch mit dem aus Aktinium entstehenden Radioaktinium. Da in den Rückrückständen das Protaktinium, die Muttersubstanz des Aktiniums, enthalten ist, so bildet sich in den Rückrückständen allmählich Aktinium und also auch Radioaktinium. Bei der Herstellung von Ionium wird daher das in den Rückrückständen vorhandene Radioaktinium zwangsläufig mit abgeschieden. Seine α -Strahlung und die seiner Zerfallsprodukte addiert sich also zu der α -Strahlung des Ioniums.

Werden die Präparate direkt in einem α -Strahlen-Elektroskop untersucht, so mißt man die Aktivität der Io- und der gesamten übrigen α -Strahlen; bedeckt man aber das Präparat mit einer passend gewählten dünnen Aluminiumschicht von der Dicke x , so werden die langsamen α -Strahlen des Ioniums in der Schicht zum großen Teil absorbiert, und die unter diesen Bedingungen gemessene Aktivität I_x rührt wesentlich von den durchdringenderen Strahlen des Radioaktiniums und seiner Zerfallsprodukte bzw. etwa noch vorhandener Verunreinigungen her. Das Verhältnis der beiden Werte $I_0 : I_x$ gibt ein Maß für die jeweilig vorhandene Menge von Radioaktinium und Zerfallsprodukten. Es nimmt erst ab, um dann, der Abklingung des Radioaktiniums und seiner Folgeprodukte entsprechend, langsam wieder zuzunehmen. In ungefähr 4 Monaten ist Radioaktinium praktisch verschwunden. Da bei den Messungen, die, mit Aluminiumfolie bedeckt, ausgeführt werden, nur die durchdringenden α -Strahlen bestimmt werden, die Messungen also an der Grenze der Reichweite erfolgen, so hängen die Werte von $I_0 : I_x$ stark vom atmosphärischen Druck ab. Um die von diesem Umstand bedingten Schwankungen korrigieren zu können, wurden sämtliche Meßergebnisse mit Hilfe eines Ionium-Standards auf einen bestimmten Druck (760 mm) umgerechnet. Reines Ionium liegt natürlich erst vor, wenn dieses Verhältnis $I_0 : I_x$ zeitlich konstant geworden ist. Diese Konstanz ist nach

einigen Monaten eingetreten. Die letzte Messung der Tabelle I ist nach 123 Tagen ausgeführt, gibt also den für reines Ionium geltenden Wert an. Die angeführte Tabelle zeigt von neuem, daß die verwendete Abscheidungsmethode gute Resultate ergibt, da sie das mit dem Ionium isotope Radioaktinium liefert, das in nur sehr geringen Mengen in den Rückständen vorhanden ist. In der Tabelle I sind die ausführlichen Werte eines Versuches wiedergegeben:

Tabelle I.

Tage nach der Abtrennung	Io	Io:Ix
2	1107.0	114.0
4	1135.0	100.0
7	1190.4	66.3
9	1152.4	62.3
14	1154.3	59.2
67	1106.0	99.0
123	1069.0	223.0

Tabelle II enthält die Resultate aus 5 weiteren Versuchen, wobei für Io:Ix nur der nach einigen Monaten erreichte konstante Wert eingesetzt ist.

Tabelle II.

Versuch	Io	Io:Ix
V.	8115.0	222.0
VI.	10691.0	223.0
VII.	8691.0	235.0
VIII.	9658.0	290.0
IX.	8080.0	211.0
Mittelwert	8987	

Aus Tabelle I ist ersichtlich, daß die Ionium-Bestimmungen eine Übereinstimmung von ungefähr 15% aufweisen.

Ionium-Bestimmungen aus Salpetersäure Rückständen.

Versuch X: 4 g Pechblende werden längere Zeit mit 15-proz. HNO_3 gekocht, mit 50 mg Ta_2O_5 und 20 mg $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ versetzt, abfiltriert. Der Rückstand wird, um die Kieselsäure zu entfernen, mit 10-proz. HF behandelt, der Rückstand mit NaHSO_4 aufgeschlossen und dann genau so behandelt, wie bei den Rückständen beschrieben worden ist. Die Gesamt- α -Aktivität betrug 16.0 in denselben Einheiten, wie oben gemessen.

Versuch XI: 9 g Pechblende ergaben die Aktivität 28.0.

Ionium-Bestimmungen aus der Pechblende.

Versuch XII: 0.5 g Joachimstaler Pechblende wird mit Uran X von der β -Aktivität 1300 versetzt. (Die Menge des zugesetzten Urans X ist immer so gewählt worden, daß daneben die β -Aktivität des im

Ausgangsmaterial vorhandenen Uraus X zu vernachlässigen ist.) Dann mit 20 mg $Ce(NO_3)_3$ und 4 mg $Th(NO_3)_4$ versetzt, in 25-proz. HNO_3 gelöst, auf dem Wasserbad eingedampft, mit etwas HNO_3 angefeuchtet, von der unlöslichen Kieselsäure abfiltriert und etwas verdünnt. Nach Abscheidung des PbS wurde das heiße Filtrat mit Oxalsäure versetzt und nach einigen Stunden die Oxalate des Thoriums und des Cers abfiltriert. Im Filtrate wurden die Oxalat-Fällungen noch 2-mal wiederholt, nachdem neuerdings dieselben Mengen Cer- und Thoriumnitrat zugegeben wurden. Alle drei Niederschläge wurden auf dem Filter im β -Elektroskop gemessen.

Oxalat-Fällung	korr. β -Aktivität
1.	1042.0
2.	139.4
3.	30.9
	zusammen 1212.3

Die Niederschläge wurden, um vom eventuell mitgerissenen Ra befreit zu werden, so gereinigt, wie bei den Rückrückständen, nur wurden die seltenen Erden als Oxalate abgeschieden. Die 3 Fällungen ergaben folgende Werte:

Oxalat-Fällung	korr. β -Aktivität
1.	1066.8
2.	49.7
3.	19.4
	zusammen 1136.9

Nachdem es so gelungen war, von der zugegebenen Menge Uran X 87 % zurückzugewinnen, wurde der Ionium-G-halt der Pechblende ohne Zugabe von Uran X nach derselben Methode bestimmt.

Versuch	korr. α -Aktivität
XIII.	1374
XIV.	1337

Von der Messung der Durchdringungsfähigkeit der α -Strahlen wurde bei diesen Versuchen abgesehen, denn das aus Pechblende mitgefällte Uran X nimmt erst in ungefähr 6 Monaten so weit ab, daß seine β -Strahlen nicht mehr störend mitwirken.

Zur besseren Übersicht folgt nachstehend eine Zusammenstellung der gefundenen Ionium-Mengen:

Tabelle III.

Rückrückstände	gefundener Ionium-Gehalt	pro Gramm
1. 5 g	8115	1623
2. 5 »	10691	2138
3. 5 »	8691	1738
4. 5 »	9658	1932
5. 5 »	8080	1616
		im Mittel 1809

Rückstände der Salpetersäure-Extraktion	gefundener Ionium-Gehalt	pro Gramm
6. 5 g	16.00	4
7. 9 »	28.0	3 1
Pechblende	gefundener Ionium-Gehalt	pro Gramm
8. 0.5 g	1374.4	2749
9. 0.5 »	1337	2675
		im Mittel 2712

Um den Ionium-Gehalt der Rückrückstände mit dem der Pechblende vergleichen zu können, ist Folgendes zu berücksichtigen: Die hier verwendete Pechblende enthält nach früher durchgeführten Analysen 71.6 % U_3O_8 , d. h. 1 g Pechblende enthält 0.716 g U_3O_8 , und folglich entspricht 1 g U_3O_8 (eines beliebigen Uranminerals) die Ionium-Aktivität 3787. 1 g Rückrückstände entsprechen nach Angaben von St. Meyer und V. Heß¹⁾ 5.66 g Pechblende von 53.4 % U_3O_8 -Gehalt, d. h. 3.02 g U_3O_8 . Zu diesen 3.02 g U_3O_8 gehörte ursprünglich nach obiger Berechnung eine Ionium-Aktivität 11436. Gefunden wurden im Mittel 1809, also rund 16 %. Wie schon eingangs erwähnt wurde, hat Ph. Hörnes eine direkte Bestimmung des Thorium-Gehaltes in den Rückrückständen durchgeführt. Er fand pro Gramm Material $4.410 \cdot 10^{-5}$ g Thorium. Für die Gesamtmenge der Rückrückstände (4500 kg) ergab sich daraus 200 g Thorium. Außerdem hatte Auer v. Welsbach²⁾ aus dem zugehörigen Ausgangsmaterial das in Lösung gegangene Thorium (+ Ionium) abgeschieden und zu 130 g bestimmt. Hieraus ergab sich eine Thorium-Menge von insgesamt 330 g. St. Meyer³⁾ glaubt, daß auch sonst noch in anderen Fraktionen Thorium enthalten sein könnte, und schätzt die Gesamtmenge daher auf maximal 500 g. Daraus würde folgen, daß mindestens 40 % des Thoriums und damit des Ioniums sich in den Rückrückständen befinden. Diese Zahl ist nach den hier gefundenen Resultaten viel zu hoch. Eine direkte Thorium-Bestimmung in den Rückrückständen ist aber auch derart schwierig durchzuführen, daß quantitative Ergebnisse nicht zu erwarten waren.

Zusammenfassung.

1. Es wurden Ionium-Bestimmungen in verschiedenen Radium-Rückständen unter Zuhilfenahme der »Indicator-Methode« durchgeführt und mit dem Ionium-Gehalt der Pechblende verglichen.

¹⁾ Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch. 17, 603 [1912].

²⁾ Sitzungsber. d. Akad. Wien 119, 1010 [1910].

³⁾ St. Meyer, l. c.

2. Die aus der österreichischen Radium-Verarbeitung resultierenden Rückstände enthalten noch rund 16.0% des in der Pechblende ursprünglich vorhandenen Ioniums.

3. Erschöpfende Salpetersäure-Extraktionen der Pechblende im Laboratorium liefern unlösliche Rückstände, deren Ionium Gehalt praktisch gleich Null ist.

4. Die hier durchgeführten Gehaltsbestimmungen von Ionium sind, wie schon eingangs erwähnt, für die Gehaltsbestimmungen von Protaktinium in Uran-Mineralien und somit für das Abzweignungsverhältnis der Aktinium-Reihe von Wichtigkeit.

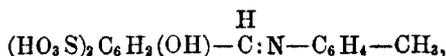
36. Hugo Weil und Karl Brimmer: Reduktion substituierter Salicylsäuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium Dr. H. Weil, München.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1921.)

Monosulfo-salicylsäure wird von Natrium-amalgam in borsaurer Flüssigkeit in guter Ausbeute zu Sulfo-salicylaldehyd reduziert, wenn man wie in ähnlichen Fällen, ein den Aldehyd schützendes Gemenge von Sulfit mit Bisulfit zusetzt. Der Aldehyd wird nach dem Verkochen des Sulfit-Gemisches mit Säuren durch Übersättigen mit essigsauerm Natrium und Hinzufügen von Anilin als Sulfo-oxy-benzyliden-Verbindung $\text{HO}_2\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ abgeschieden. (Man erhält 57% d. Th.) Diese wird in soda-alkalischer Flüssigkeit durch Wasserdampf gespalten, wobei Anilin überdestilliert. Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit wird durch starkes Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von festem Kochsalz das Natriumsalz des Sulfo-salicylaldehydes gefällt.

Disulfo-salicylsäure liefert, in gleicher Weise reduziert, den bisher nicht bekannten Disulfo-salicylaldehyd. Die Isolierung erfolgt in ähnlicher Weise, wie vorher, nur hat sich hier besser als Anilin das *p*-Toluidin zum Abscheiden der Sulfo-oxy-aryliden-Verbindung bewährt, und zwar bildet sich bei Zusatz geringer Mengen *p*-Toluidin zu der mit Säure verkochten und essigsauer gemachten Reduktionsflüssigkeit das gelbe Natriumsalz der Verbindung



bei Zusatz größerer Mengen jedoch deren rotes Toluidinsalz, das bei weitem besser kristallisiert. Um daraus den Aldehyd zu isolieren, treibt man aus der mit Kaliumcarbonat alkalisch gemachten Flüssigkeit das Toluidin ab und scheidet durch Zusatz von Kaliumchlorid