

Molybdän-Tartrate in verdünnten Lösungen starke Hydrolyse erleiden, ist von uns früher bereits ausgesprochen worden. Durch gleichzeitige Bestimmung der specifischen Drehung, sowie der elektrolytischen Leitfähigkeit und Messung beider Grössen bei steigender Verdünnung hoffe ich, die Frage nach der Constitution der Molybdän- und Wolfram-Tartrate zur endgültigen Entscheidung zu bringen.

Münster i. W.

## 102. K. A. Hofmann und V. Wölfl: Ueber das radioactive Blei.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 22. Januar 1902.)

Die kürzlich in diesen Berichten von F. Giesel <sup>1)</sup> [gebrachte »Klarlegung« veranlasst uns zu folgender Erwiderung.

Nach den Untersuchungen von K. A. Hofmann <sup>2)</sup> und E. Strauss enthalten die Bleipräparate aus uranhaltigen Mineralien Beimengungen, die durch die gebräuchlichen analytischen Methoden, also durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, Extrahiren des Sulfides mit Schwefelammonium und durch Waschen des Sulfates mit verdünnter Schwefelsäure nicht entfernt werden können. Diese Beimengungen wurden in den leichtest löslichen Chloridfraktionen durch Aequivalentgewichtsbestimmungen und durch verschiedene qualitative Reactionen <sup>3)</sup> nachgewiesen. Ob die Radioactivität der erwähnten Bleipräparate von den analytisch charakterisirbaren fremden Stoffen verursacht werde, blieb zunächst ausdrücklich dahingestellt <sup>4)</sup>; aber die von Giesel gemachte Annahme einer Beimengung von Radium oder anderen, bekannten, activen Stoffen hat sich nicht bestätigt, sondern es ergab sich vielmehr, dass die active Substanz analytisch nur mit dem Blei <sup>5)</sup> übereinstimmt. Auch hat Giesel selbst <sup>6)</sup> aus Pechblende einen »radioactiven Stoff abgeschieden, der sich wie Blei verhält«; aber er sagt, dass das Radioblei von Hofmann und Strauss nur sehr geringe Mengen eines stark radioactiven Stoffes enthalten könne. Dies veranlasst uns zu folgender Mittheilung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 102 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 3126; diese Berichte 34, 8, 407, 907, 3033, 3970 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 908 [1901].

<sup>4)</sup> loc. cit. 910.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 34, 3970 [1901].

<sup>6)</sup> Diese Berichte 34, 3775 [1901].

Die Schwierigkeit, stark active Präparate zu gewinnen, liegt wesentlich darin, dass zumal in der Pechblende neben der wirksamen Materie sehr viel gewöhnliches Blei vorkommt; doch haben wir jetzt durch oft wiederholte Anwendung der von Hofmann und Strauss beschriebenen<sup>1)</sup> Methode mehrere Decigramme Sulfat erhalten, das nicht nur photographisch durch Glas und durch Aluminiumblech sehr stark wirkt, sondern auch das Elektroskop in kürzester Zeit entlädt. Zum Vergleich dienten gewöhnliches Calciumsulfat und Uranoxyduloxyd aus Pechblende. Mit diesen erfolgte die Entladung in 13 Min. 50 Sec., resp. in 1 Min. 45 Sec., während das Radiobleisulfat unter genau denselben Bedingungen und gleich darauf geprüft, denselben Effect in 10 Sec. bewirkte.

Viel schneller aber als durch die wiederholte Extraction des Chlorids mit angesäuerter (am besten mit 2-proc. salzsaurer) Kochsalzlösung<sup>2)</sup> (wobei die active Substanz in Lösung geht) gelangt man zu sehr stark activen Präparaten, wenn die in früher (loc. cit.) angegebener Weise dargestellten Sulfate mit schwach überschüssiger, 5-procentiger Kalilauge unter Zusatz von Hydrazinsulfat (1 g auf 10 g Sulfat) mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden. Die dunkle Fällung liefert nach dem Eindampfen mit Salzsäure und Chlorwasser ein in 0.5-procentiger Salzsäure lösliches Chlorid (Unterschied von Wismuth-Polonium), das durch Schwefelwasserstoff als zunächst braunes, dann schwarzes, in Schwefelammonium unlösliches Sulfid ausfiel (Unterschied von Radium und Actinium). Mehrere Proben solcher Sulfide entluden das Elektroskop in 3—12 Sec., während Uranoxyduloxyd die Zerstreuung in 1 Min. 45 Sec. bewirkte.

Die aus den Sulfiden bereiteten Sulfate waren nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure, wobei geringe Mengen einer durch Ammoniak fällbaren, stark activen, von Wismuth verschiedenen Substanz in Lösung gingen, gleichfalls sehr stark activ (Entladungsdauer 5 Sec. und 8 Sec.). Auch nach der photographischen Wirkung dieser Präparate müssen wir sagen, dass aus dem Blei der Pechblende<sup>3)</sup> durch die von uns angegebenen Methoden ein früher nicht beachteter, stark radioactiver Stoff erhalten wird, der analytisch dem Blei nahesteht. Die ausführliche, chemisch-analytische Untersuchung dieses Stoffes und seiner Begleiter wollen wir ungestört fortsetzen.

Zum Schlusse wenden wir uns gegen die von Giesel besonders betonte Behauptung<sup>4)</sup>, dass alle von Hofmann und Strauss durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3033 [1901].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3033 [1901].

<sup>3)</sup> D. h. bevor die Mittheilungen von Hofmann und Strauss erschienen waren.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 104 [1902].

Glas hindurch erhaltenen photographischen Effecte kein Kriterium für die Radioactivität seien, da bei dieser Versuchsanordnung das Phosphorescenzlicht der Sulfate zur Wirkung komme. Nun wird aber nach Giesel's eigener Angabe<sup>1)</sup> dieses Phosphorescenzlicht constant durch die Becquerel-Strahlen des Radiobleisulfates erregt; daher ist die Phosphorescenz dieser Präparate eine Wirkung der Becquerel-Strahlen und damit ein Kriterium für deren Vorhandensein, also auch für die Activität.

Der von Hofmann und Strauss gebrauchte Ausdruck der »latenten Activität« ist nicht, wie Giesel sagt, ein Trugschluss, sondern nur eine kurze Bezeichnung für die von Giesel selbst bestätigte Thatsache, dass nach Ueberführung des Sulfates in Sulfid die photographische Wirksamkeit durch das Glas der photographischen Platte hindurch so enorm vermindert wird, dass die Activität auf diese Weise im Vergleich zum Sulfat praktisch verschwindet.

### 103. O. Emmerling: Ueber das Vorkommen von normalem Butylalkohol im Kornfuselöl.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 10. Februar 1902.)

Nicht nur die Quantität, sondern auch die Zusammensetzung der bei der alkoholischen Gährung entstehenden Fuselöle hängt nach allen bisher vorliegenden Beobachtungen von der Beschaffenheit des zu vergärenden Materials, der Art der Hefe und von der Anwesenheit bestimmter Bacterienarten ab. Es ist somit erklärlich, dass die Fuselöle des Handels je nach ihrer Provenienz bei der Untersuchung die abweichendsten Resultate ergeben. Während Amylalkohol überall den Hauptbestandtheil bildet, wechselt die Menge der übrigen höheren Alkohole ganz ausserordentlich. Auffallend ist, dass nur in ganz seltenen Fällen das Vorkommen von normalem Butylalkohol im Fuselöl bemerkt worden ist, während der Isobutylalkohol mehr oder weniger reichlich vertreten ist. Bei der früheren Methode der Vergährung mittels unreiner Hefen scheint auch normaler Butylalkohol gelegentlich isolirt worden zu sein, in neuerer Zeit, wo die Gährungsbedingungen zum Theil veränderte sind, dagegen findet man ihn nicht erwähnt.

Bei Untersuchung des Kornfuselöls hat ihn Windisch<sup>2)</sup> nicht auffinden können, obschon er grosse Quantitäten in Arbeit genommen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3774 [1901]; diese Berichte 35, 104 [1902].

<sup>2)</sup> Mitth. Kais. Ges.-Amt 8, 140 ff.