

1 g Säurechlorid wird mit 1.2 g *p*-Amidobenzoesäure (6 Moleküle) in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wird 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdampfen des Alkohols nimmt man den Rückstand in Ammoniak auf, filtriert von Verunreinigungen ab und fällt mit verdünnter Schwefelsäure. Das Kondensationsprodukt scheidet sich als gallertartige Masse aus, die mit Wasser digeriert und schließlich auf dem Filter vollständig ausgewaschen wird.

Man trocknet das Reaktionsprodukt zunächst auf Ton, schließlich im Vakuumexsiccator, und erhält es so als weißes, amorphes Pulver, welches sich zwischen 160° und 170° zersetzt.

Es löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser. Von Alkalien wird es, wenn auch langsam, aufgelöst.

0.2349 g Sbst.: 0.5597 g CO₂, 0.1160 g H₂O. — 0.3280 g Sbst.: 19.2 ccm N (20°, 740.5 mm).

C₅₇H₅₄N₅O₁₅. Ber. C 65.24, H 5.20, N 6.67.

Gef. » 64.99, » 5.53, » 6.64.

Versuche, das Trichlorid mit Glykokoll umzusetzen, ergaben kein befriedigendes Resultat. Man erhält zwar ein Kondensationsprodukt, doch dasselbe ist nicht rein und konnte auch nicht weiter gereinigt werden.

Stuttgart, Laborat. f. allgem. Chem. an der Techn. Hochschule.

414. F. Giesel: Über die ersten Zerfallprodukte des Aktiniums (Emaniums), über eine neue Emanation und über Bildung von Helium aus Aktinium.

(Eingegangen am 18. Juni 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. O. Hahn.)

1. Radioaktinium.

In früheren Abhandlungen¹⁾ habe ich schon angegeben, daß die aus Emanium-Lösungen erhaltenen künstlichen Bariumsulfatfällungen ihre Aktivität viele Monate lang beibehalten. Ebenso fiel es mir auf, daß das aus Emaniumpräparaten abgeschiedene Strontiumsulfat ein ähnlich langsames Abklingen zeigt²⁾. Es war also anzunehmen, daß nicht Aktinium X mit einer Halbwertsperiode von 10 Tagen, sondern hauptsächlich ein Körper mit längerer Lebensdauer in diesen Schwefelsäure-Fällungen enthalten sein würde.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1697 [1904]; 38, 778 [1905].

²⁾ Diese Berichte 37, 3966 [1904].

Kürzlich ausgeführte Bestimmungen der Abfallzeiten (Halbwertsperiode 19 Tage) stimmen in der Tat recht gut mit dem inzwischen von Hahn entdeckten Radioaktinium¹⁾ (Halbwertsperiode 19½ Tage) überein.

Aus meinen zitierten früheren Abhandlungen ergibt sich nunmehr schon, daß Schwefelsäure das Radioaktinium auszufällen vermag, wenigstens sobald Strontium oder Barium zugegen sind. Angegeben ist ferner²⁾ bereits, daß das unlösliche Sulfat in lösliches Chlorid übergeführt und als Carbonat die aktive Substanz (also das Radioaktinium) wieder quantitativ gefällt werden kann³⁾. Ammoniak dagegen fällt nicht, oder es kann das Radioaktinium nur bei Gegenwart von gewissen Salzen, z. B. Thorium- und Eisensalzen, bei Fällung der Hydroxyde mitgerissen werden. Es hat hiernach den Anschein, daß das Radioaktinium zu den alkalischen Erden gehört, oder ihnen nahe verwandt ist. Spektrogramme des Funkenlichtes vom Chlorid ausgesucht starker Präparate ergaben indessen bislang als Hauptbestandteile nur Strontium meistens neben sehr wenig Calcium und Barium; neue Linien waren nicht bemerkbar.

Hahn benutzte zur Fällung des Radioaktiniums fein verteilten Schwefel, der aus Natriumthiosulfat abgeschieden wurde. Ich habe analog öfter beobachtet, daß Schwefel, der sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Gegenwart z. B. von Ceri- oder Ferrisalzen ausscheidet, dasselbe leistet. Möglicherweise kommt aber bei beiden Reaktionen nicht, wie angenommen wird, die mechanische Wirkung des Schwefels in Betracht, sondern Bildung von etwas Schwefelsäure, welche dann sicher die Fällung des Radioaktiniums bewirkt⁴⁾. Das gleiche gilt für die von Debierne und Marckwald angewendete Methode zur Abscheidung des Thors (resp. des Radioaktiniums) durch Natriumthiosulfat, wobei bekanntlich Thiosulfat zersetzt wird. Marckwald hatte ja schon erkannt⁵⁾, daß hierbei sämtliches Aktinium in Lösung bleibt und daß das Thorium seine Aktivität langsam wieder verliert. Ich habe mich von der Richtigkeit der Marckwaldschen Angaben mehrfach überzeugt. Da Debierne mitgeteilt hat, daß das Aktinium dem Thorium nahe steht, so ist diese Angabe heute zu korrigieren. Das Aktinium fällt aus einem Gemische der Edelerden der Pechblende nie mit dem Thorium, sondern verbleibt bei den Cererden, vornehmlich dem Lanthan, wie ich gefunden habe.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1605 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **37**, 3965 [1904].

³⁾ Diese Berichte **37**, 3965 [1904].

⁴⁾ Natriumthiosulfat enthält meist schon selbst etwas Sulfat.

⁵⁾ Diese Berichte **38**, 2264 [1905].

Zu bemerken ist noch, daß ich meine starken Radioaktinium-Präparate nicht β -strahlenfrei und auch mit Emanation behaftet erhalten habe, was leicht erklärlich ist, da nach kurzer Zeit ja die weiteren Zerfallprodukte entstehen müssen. Hahn sagt ja auch, daß die α -Strahlung des Radioaktiniums nur kurz nach der Darstellung annähernd rein sei.

2. Aktinium X.

Aktinium X bleibt, wie aus obigem zu ersehen ist, durch Schwefelsäure praktisch ungefällt. Man kann es nachträglich durch Ammoniak in bekannter Weise vom Aktinium leicht trennen. Die Löslichkeit in Ammoniak ist aber eine beschränkte, so daß das Aktinium X nach genügender Konzentration teilweise durch Ammoniak¹⁾ ausfällt; ebenso durch kohlen-saures Alkali; im letzteren Falle mit Spuren Strontium. Im Filtrat bleibt noch erheblich Aktinium X. Sämtliche 3 nach einander ausgeführten Teiltrennungen ergaben bei einer Annäherungsbestimmung unter Zugrundelegung von nur je 3 Beobachtungen eine Halbierungskonstante von 8—9 Tagen.

Meine Angabe in diesen Berichten 38, 777 [1905], daß Aktinium X durch Schwefelsäure gefällt wird, ist also nach Bekanntschaft mit dem Radioaktinium zu modifizieren. Zunächst wird dieses gefällt, Aktinium X entsteht erst daraus.

Schwefelsäure kann zur Trennung von Radioaktinium und Aktinium X benutzt werden.

3. Neue Emanation.

Um die Boltwoodsche Behauptung: »Aktinium bilde langsam das Radium«, zu prüfen, wurden 0.2 g eines stärksten Emanium-Präparates aus Radiummutterlauge²⁾, das 4 Jahre alt war, in Salzsäure gelöst und nach Filtration mit etwas Schwefelsäure versetzt. War Radium gebildet worden, so mußte es sich in der entstandenen Fällung finden. Leider war die Fällung eine so geringfügige, daß eine spektrographische Prüfung ausgeschlossen war. Die Aktivität des Filterchens mit der Substanz war trotzdem eine so große, daß nur ein sehr kleiner Bruchteil desselben zur Bestimmung der Aktivitätsänderungen mit der Zeit und ein Elektroskop mit besonders hoher Kapazität benutzt werden konnte. Die Aktivität nahm aber nicht, wie es bei Radium der Fall ist, zu, sondern ab und zwar, wie zu erwarten war,

¹⁾ Vergl. diese Berichte 38, 778 [1905].

²⁾ Diese Berichte 36, 343 [1903].

in einem Tempo, das für Radioaktinium charakteristisch ist. Immerhin konnten dabei untergeordnete Mengen Radium sich nicht bemerkbar gemacht haben.

Da infolge der großen Differenzen in den Zerfallgeschwindigkeiten von Radium- und Aktiniumemanation (Halbwertsperiode für Radiumemanation 4 Tage, für Aktiniumemanation 4 Sekunden), man mit Leichtigkeit Spuren von ersterer in letzterer nachweisen kann, so wurde die Emanation des Filterchens einige Tage hindurch aufgesammelt, derart, daß selbiges in ein Reagenrohr gebracht, mit Watte überschichtet und mit einer Glasflasche von ca. $\frac{1}{4}$ l in Verbindung gesetzt wurde. Bei Bildung einer Emanation von längerer Lebensdauer, als die der Aktiniumemanation, mußte diese in die Glasflasche hineindiffundieren. Nach Abtrennung des Rohres mit dem Filter wurde nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde der Gasinhalt der Flasche unter Zwischenschaltung eines fest gepropften Wattleiters durch Verdrängung mit Wasser in den vorher etwas evakuierten Zerstreuungsapparat nach Elster und Geitel übergeführt. Das Elektroskop zeigte in der Tat bei allen wiederholt und mit verschiedenen Präparaten, auch einem gereiften Aktiniumpräparat selbst, angestellten Versuchen die Gegenwart einer Emanation an durch Verlust der Ladung in Höhe von 200—400 Volt auf die Stunde berechnet, je nach der Menge resp. Zeitdauer des Verweilens der radioaktiven Substanz im Sammelapparat. Die Emanation konnte aber keine Radiumemanation sein, denn es fand weder ein für diese charakteristisches Ansteigen der Zerstreuungswerte während der ersten 1—2 Stunden, noch das darauf folgende Abfallen statt. Es zeigte sich ganz verschieden hiervon ein viel langsames Anwachsen, nämlich innerhalb der ersten 2—3 Tage auf etwa das Doppelte des Anfangswertes (500—700 Volt pro Stunde). Als dann blieb die Aktivität während der Beobachtungszeit von 2—3 Wochen konstant auf dieser Höhe. Nach dem Lüften des Apparates war schon nach einigen Stunden der Zerstreuungswert fast und am anderen Tage ganz auf das Normale gesunken. Hiernach kann keine feste, aktive Substanz (induzierte Aktivität) im Innern des Apparates sich niedergeschlagen haben. Auch staubförmige Substanz konnte nicht vorhanden sein, weil Wattefilter angewendet worden sind; vielmehr scheint ein gasförmiger Körper, eine Emanation vorzuliegen, die eine außergewöhnlich lange Lebensdauer besitzen muß.

Die neue Emanation scheint aus dem Zerfall der Aktiniumemanation und zwar in geringfügiger Menge hervorzugehen, wenn anders nicht in dem Radioaktinium- resp. Emaniumpräparat eine unbekannte Substanz enthalten ist, die ihrerseits die neue Emanation liefert.

3. Heliumbildung aus Aktinium.

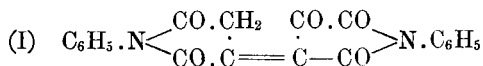
Ich habe fast zu derselben Zeit, als ich meine Radium-Heliumröhren herstellte¹⁾, also vor mehr als 2 Jahren, in ähnlicher Weise 0.5 g eines relativ starken Emaniumpräparates in Form von Oxyd in eine Geißler-Röhre eingeschlossen und möglichst evakuiert. Das Vakuum hat sich während dieser Zeit unverändert gehalten, und Helium konnte bei dem schwachen Leuchten des Gasinhalts nicht bemerkt werden. In letzter Zeit aber gelang es, nach dem Erhitzen der Substanz im Spektrum des Gasraumes okular die D₃-Linie des Heliums sicher zu identifizieren. Dies steht im Einklang mit einer früheren Angabe Debiernes²⁾, welcher in den vom Aktinium entwickelten Gasen, in ähnlicher Weise wie Ramsay beim Radium, Helium gefunden hat.

Mittel aus der Jagor-Stiftung waren auch bei dieser Arbeit von Nutzen.

415. S. Ruhemann: Zur Frage nach der Konstitution des Xanthoxalanils.

(Eingegangen am 18. Juni 1907.)

In einer im vorigen Jahre veröffentlichten Arbeit³⁾ habe ich gezeigt, daß das von W. Wislicenus durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf eine Mischung von Oxalsäureester und Acetanilid erhaltene und als Xanthoxalanil bezeichnete Produkt die Formel C₂₀H₁₂O₅N₂ besitzt. Die Tatsache, daß dasselbe sich leicht zersetzt, wenn es mit verdünntem Alkali auf dem Wasserbade erhitzt wird und dabei Dianilaconitsäure liefert, die ihrerseits durch Salzsäure in Aconitsäure übergeht, veranlaßte mich, der Verbindung die Struktur



zuzuerteilen.

In dem vorletzten Hefte dieser Berichte teilen Wohl und Freund⁴⁾ die Ergebnisse einer in der mir unzugänglichen Dissertation von W. Freund niedergelegten Arbeit mit, welche sie zu der Ansicht

¹⁾ Diese Berichte **38**, 2299 [1905]. ²⁾ Compt. rend. **141**, 383 [1905].

³⁾ Journ. Chem. Soc. **89**, 1236, 1847 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **40**, 2304 [1907].