

600. F. Giesel: Ueber radioactive Stoffe.

(Eingegangen am 7. December.)

Nach der Veröffentlichung in No. 16 dieser Berichte: »Ueber radioactives Blei und radioactive seltene Erden«, scheinen K. A. Hofmann und E. Strauss der Meinung zu sein, dass sie obige Elemente absolut rein, aber in radioactivem Zustande neu aufgefunden haben.

Ich gestatte mir hierzu zu bemerken, dass es nach den bisherigen Erfahrungen über radioactive Stoffe kaum möglich sein wird, in den aus circa 100 g Mineral abgeschiedenen Metallen eine so minimale active Verunreinigung, welche dieselben befähigt, innerhalb 24 Stdn. die photographische Platte zu beeinflussen, chemisch nachzuweisen. Es ist daher nicht zu verwundern, wenn wir die meisten Abtrennungen aus radioactiven Mineralien, auch Blei¹⁾ und seltene Erden, mehr oder weniger activ finden, zumal Metalle resp. deren Salze auch durch Induction eine Zeit lang activ werden.

So zeigen auch die Uransalze des Handels Activität, die nicht vom Uran herzurühren braucht²⁾.

Curies würde es nicht gelungen sein, Radium vom Baryum zu unterscheiden, wenn nicht tonnenweise Pechblende von höchster Activität verarbeitet worden wäre. Selbst bei dieser Arbeitsweise ist es noch nicht möglich gewesen, etwas Sicheres über Polonium und Actinium zu erfahren.

Die bisher erhaltenen, noch nicht einmal reinen, sondern nur gereinigten, activen Stoffe zeigen sämmtlich eine bei Weitem intensivere Wirkung als die activen Metalle Hofmann's und Strauss'. Deren geschilderte Wirkung würde aber z. B. Radium schon hervorrufen, wenn die Verunreinigung damit noch weit unter der Grenze des Nachweises mit Schwefelsäure liegt.

Die hauptsächlichste Schwierigkeit der Abscheidung und Erkennung radioactiver Stoffe beruht eben nur in dem überaus spärlichen Vorkommen in den Uran- und Thor-haltigen Mineralien von bekannter Activität.

Unlösliche Sulfate, wie Baryumsulfat und Bleisulfat, reissen besonders leicht die activen Stoffe mit sich, wie Debierne beim Actinium und ich beim Uranitrat gezeigt haben. Dem zu Folge enthält auch Baryum-Radium-Sulfat häufig vom Radium verschiedenen activen Stoff, der sich bei der Reinigung in den Schwefelwasserstoff- und

¹⁾ Ob der in Uransalzen enthaltene, auch durch Knochenkohle entziehbare active Stoff Actinium ist, scheint, obgleich ein schwer lösliches Oxalat erhaltbar, zweifelhaft, da seine Wirksamkeit langsam zurückgeht.

²⁾ Diese Berichte 33, 1665.

Ammoniak-Fällungen findet. Trotzdem diese Reinigung bei Gewinnung von 2 kg Radium-Baryum-Bromid vorangegangen war, liess sich aus den Mutterlaugen, nachdem das Radium durch Krystallisation so gut wie vollkommen und das Baryum grösstentheils entfernt war, durch Ammoniak wieder eine allerdings nur geringe Fällung erhalten, die sehr stark activ war. Wurde diese in Salzsäure gelöst, so entstand durch Schwefelwasserstoff nach längerem Einleiten eine erst gelbliche, dann schmutziggelbe Fällung, die getrocknet 3 mg wog und so intensiv wie stark angereicherte Radiumpräparate strahlte. Die danach erhaltbare Oxalatfällung seltener Erden¹⁾ wirkte nur relativ schwach, immerhin noch deutlich den Phosphoreszenzschirm erregend.

Hiernach schien im Wesentlichen Polonium vorzuliegen, zumal die Strahlen dieselbe starke Absorbirbarkeit und das nämliche Verhalten im magnetischen Felde aufwiesen. Indessen zeigt dieses Präparat nach 1 Monat noch keine Abnahme in der Intensität der Strahlung.

Ich habe nun versucht, in 2 mg davon Wismuth als Oxychlorid, doch vergebens, nachzuweisen. Dagegen lieferte Schwefelsäure eine Fällung, die auf Blei deutet, aber viel geringer activ war, als die darauf folgende, noch geringfügigere Ammoniakfällung; auch das eingedampfte Filtrat hiervon war wirksam. Merkwürdiger Weise erreichte aber die Gesamtwirkung sämtlicher Trennungen nicht mehr die Activität der ursprünglichen 2 mg.

Selbst wenn also aus grossen Erzquantitäten stark angereicherte Producte zur Verfügung stehen, wird aus obigen Gründen die chemische Bestimmung noch vereitelt.

Eine Beobachtung von Walkhoff²⁾, dass Radiumstrahlen ähnlich wie Röntgenstrahlen Hautentzündungen hervorrufen, möchte ich hier noch bestätigen.

Ich habe 0.27 g Radium-Baryum-Bromid in doppelter Celluloidkapsel 2 Stunden auf die Innenfläche des Armes gelegt. Anfangs war nur schwache Röthung vorhanden; nach 2—3 Wochen stellte sich starke Entzündung mit Pigmentirung und schliesslich (die Einwirkung war gegen Walkhoff eine dreimal längere) Abstossung der Oberhaut ein, worauf bald Heilung erfolgte.

Eine ähnliche Wirkung der Strahlen beobachtete ich auch auf lebende Pflanzenblätter; das Chlorophyll verschwindet, und das Blatt nimmt durch und durch die herbstliche gelbe, bis braune Färbung an der betreffenden Stelle an.

¹⁾ Schwach activen selteneren Erden der Cergruppe bin ich früher schon in den Ammoniakfällungen von Uranrückständen begegnet.

²⁾ Photogr. Rundschau, October 1900.

Diese Wirkungen intensiver Radiumstrahlen scheinen, wie diejenigen auf Salze, Glas, Papier u. s. w., welch' letzteres braun und brüchig wird, auf molekularen Umlagerungen zu beruhen, die bei der Zelle ein Absterben derselben veranlassen.

601. F. Krafft und R. Seldis: Umwandlung der Undecylensäure in ϑ -Undecylensäure und in Brassylsäure.

(Eingegangen am 11. December.)

Nachdem bei früherer Gelegenheit gezeigt worden ist, dass der Undecylensäure, $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$, die acetylenartige Dehydroundecylensäure, $\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}^1)$, entspricht, gewann die Annahme Welander's²⁾, dass der Undecolsäure die Formel $\text{CH}_3\text{C}:\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ zukomme, eine Annahme, die sich auch auf die recht glatte Oxydirbarkeit zur Azelaänsäure³⁾ stützen lässt, an Wahrscheinlichkeit. Da der genannte Chemiker seine Versuche nicht fortsetzen konnte, haben wir uns zur Ergänzung der vorliegenden Thatsachen zunächst die Aufgabe gestellt, die Undecolsäure zu einer ϑ -Undecylensäure, $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$, zu reduciren und deren Isomerie mit der Undecylensäure nachzuweisen. Da die Undecolsäure aus dem Bromid der gewöhnlichen α -Undecylensäure gewonnen wird, bedeutet dieser Versuch, dessen Durchführung auf keine Schwierigkeiten stösst, eine Verschiebung der Doppelbindung in der aliphatischen Kette aus der α - in die ϑ -Stellung.

Anlagerung von Bromwasserstoff an die Undecolsäure.

Durch eine Lösung von 1 Theil Undecolsäure (Schmp. 59.5°) in 2.5 Theilen Schwefelkohlenstoff leitet man, zuletzt unter Erwärmen auf etwa 50° , den aus 2.5 Theilen Phosphorpentabromid entwickelten Bromwasserstoff, sodass die Sättigung der Lösung in einigen Stunden vollzogen ist. Nach weiterem mehrstündigem Stehen lässt man das Lösungsmittel und den überschüssigen Bromwasserstoff an der Wasserluftpumpe bei gewöhnlicher Temperatur wegdunsten und rectificirt den öligen Rückstand wiederholt unter stark vermindertem Druck. Die erhaltene Monobromundecylensäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$, ist ein durch starke Abkühlung erstarrendes, unter 16 mm Druck nahezu constant und unter nur geringer Zersetzung bei 202° siedendes Präparat.

0.455 g Sbst.: 0.3228 g AgBr. — 0.379 g Sbst.: 0.2689 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$. Ber. Br 30.38. Gef. Br 30.18, 30.18.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2232.

²⁾ Diese Berichte 28, 1449.

³⁾ Diese Berichte 11, 1415; 29, 2234.