

verflüssigen und ist bei  $173^{\circ}$  zu einer völlig klaren, rothbraunen Flüssigkeit geschmolzen.

0.1839 g Sbst.: 0.4837 g  $\text{CO}_2$ , 0.1121 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 71.89, H 6.91.

Gef. » 71.75, » 6.82.

## 262. F. Giesel: Ueber den Emanationskörper<sup>1)</sup> (Emanium).

(Eingegangen am 23. April 1904.)

Die Untersuchung des Funkspectrums des Emanationskörpers, welche die HH. Runge und Precht freundlichst ausgeführt haben, hat bestätigt, dass die Substanz wesentlich aus Lanthan neben wenig Cer besteht. Thorium, Baryum, Radium waren nicht vorhanden. Neue Linien konnten nicht beobachtet werden, indessen lässt sich darüber vorläufig in Anbetracht der enormen Anzahl von Linien Zuverlässiges nicht sagen.

Das entwässerte Chlorid oder Bromid (weniger das Sulfat), die selbst phosphoresciren, zeigen ein discontinuirliches Phosphorescenzspectrum, bestehend aus 3 Linien, etwa vom Roth bis Blaugrün, in ungefähr gleichen Abständen. Die Lagebestimmung der Linien ist durch die Lichtschwäche sehr erschwert; es soll aber die Bestimmung auf photographischem Wege versucht werden, um zu sehen, ob das Spectrum einer neuen Edelerde vorliegt<sup>2)</sup>

Folgendes hat sich bezüglich der Eigenschaften des »Emanationskörpers« während der weiteren einjährigen Beobachtungszeit ergeben.

Gläser, in welchen die Substanz einige Monate aufbewahrt wurde, hatten sich, soweit dieselben angefüllt waren, violett gefärbt. Papier wird braun und zerfällt.

Vor allem habe ich mich überzeugt, dass die Activität der festen Salze absolut keine Aenderung mehr erfährt, sobald das Maximum erreicht ist, was nach etwa 1 Monat nach Abscheidung aus der Lösung eintritt. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich, wie ich sie beim

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 342 [1903].

<sup>2)</sup> Anmerkung: Beim selbstleuchtenden, in Glasröhren unter gewöhnlichem Druck mit Luft oder Wasserstoff eingeschmolzenen Radiumbromid, habe ich nie ein discontinuirliches Spectrum beobachten können. Das in Wasserstoffatmosphäre befindliche Radiumbromid färbt sich nicht braun wie in Luft, sondern blauschwarz. Die glänzende Eigenphosphorescenz kann hier durch kurzes Erhitzen (unter Entfärbung) beliebig oft ohne Schwächung wieder hergestellt werden, wohl weil sich das veränderte Bromid voll regeneriren kann. Siehe diese Berichte 35, 3609 [1902].

Radium beschrieben habe<sup>1)</sup>. Die anfängliche ( $\beta$ -)Strahlung ist um so geringer, je länger und je verdünnter die Substanz in Lösung gehalten wurde.

Durch dieses die primär activen Elemente charakterisirende Verhalten sind meine letzten Zweifel, ob der »Emanationskörper« ein vom Radium verschiedenes, neues, radioactives Element (Edelerde) enthält, beseitigt. Dementsprechend gelingt es nicht, inactiven Edelerden durch Contact mit Radium die eigenartige Emanationsfähigkeit künstlich zu ertheilen. Fällt man mit Radium versetzte Lösungen von Thor, Lanthan, Cer etc. mit Ammoniak und wäscht aus, so sind die Niederschläge mit Spuren von Radium verunreinigt und zeigen neben geringer  $\beta$ -Strahlung bemerkenswerthe intensive  $\alpha$ -Strahlung, jedoch keine dem Emanationskörper ähnliche Emanation.

Ferner hat sich ergeben, dass alle emanirenden Substanzen, welche nicht den Edelerden zugehören, wie der nicht näher untersuchte unlösliche Verdampfungsrückstand<sup>2)</sup>, die Magnesium-, Strontium- (evtl. Baryum-) Fällungen ihre Activität und Emanationsfähigkeit allmählich, wenn auch sehr langsam, verlieren. Diese Substanzen sind secundär durch den Einfluss des Emanationskörpers (durch Induction) entstanden; sie besitzen im Gegensatz zu den Edelerden das Maximum der Activität und Emanation sofort nach Abtrennung, das Abklingen kann 1 Jahr und länger beanspruchen.

Nicht unerwähnt bleibe, dass die exacte Entfernung des Emanationskörpers, besonders beim Arbeiten mit kleinen Mengen, begreiflicherweise grössere Schwierigkeiten bietet als die des Radiums. Bei einem Magnesiapräparat war beispielsweise die Activität nach 1 Jahre nur sehr wenig zurückgegangen. Es lässt sich annehmen, dass die Magnesia noch Spuren des Emanationskörpers enthielt, wenn auch mit Oxalsäure keine Fällung mehr zu erreichen war. Ebenso wenig lässt sich Uranoxyd, wenn es als Verunreinigung des Emanationskörpers auftritt, soweit von diesem befreien, dass es nicht eine beträchtliche Activität beibehielt. Daraus dargestelltes Urankaliumsulfat ist stark selbstleuchtend. Die geringe Activität der Uransalze des Handels scheint mir eher durch Spuren des Emanationskörpers, als durch Radium bedingt zu sein, wenn das Uran selbst inactiv ist. Mit dieser Auffassung stimmt überein, dass trotz vorangegangener, vielfacher Reinigung des käuflichen Urannitrates, die folgenden Fractionen nicht gleiche, sondern verschiedene Activität aufweisen.

Geringe Mengen Blei, wenn sie zufällig dem Emanationskörper noch anhaften und später durch Schwefelwasserstoff abgetrennt werden,

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 69, 92 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 343 [1903].

sind und bleiben sehr activ. Ich glaube, dass meine früheren stark activen Bleipräparate<sup>1)</sup> ihre Activität dem Emanationskörper entlehnt haben, zumal sie stets nur in seiner unmittelbaren Nähe gefunden wurden.

Die schwach activen Bleisalze der Pechblende (ich habe das Blei der Pechblende überhaupt noch nicht gänzlich inactiv erhalten können), die ein Anwachsen der Activität zeigen, können auch mit äussersten Spuren von Radium inficirt sein<sup>2)</sup>.

Versetzt man eine Lösung schwach activer Edelerden künstlich mit gewöhnlichem Baryumsalz und fällt mit Schwefelsäure das Baryum aus, so ist das Baryumsulfat stärker activ, als die Edelerden. Durch fractionirte Krystallisation des gereinigten Baryumbromids lässt sich sehr schnell, genau wie beim Baryum-Radium-Gemisch, die Activität steigern. Das entwässerte Salz phosphorescirt stark. Runge und Precht haben das Funkenspectrum mit gleich activen Radium-Baryumbromid verglichen. Bei letzterem Präparat waren die Haupt-Radiumlinien mit Leichtigkeit zu constatiren, bei ersterem fehlten sie. Das bequemste Unterscheidungsmittel bietet sich in dem sofortigen Erscheinen der Maximal( $\beta$ -)Activität und in der durch den Zinksulfidschirm nachweisbaren Emanationsfähigkeit. Debieerne<sup>3)</sup> hat früher ähnliche Resultate durch Fällen von Baryumsulfat aus Thor Actinium-Lösungen und Krystallisation des Chlorides erhalten. Leider habe ich noch keine Gelegenheit gehabt, vergleichende Versuche mit Thor aus Pechblende und meinen Lanthanpräparaten anstellen zu können, was besonders in Bezug auf die Emanation von Wichtigkeit wäre.

Die durch die Emanation in Luft bewirkte inducirte Activität ist bezüglich des Abklingens verschieden von der in wässriger Lösung. Aehnlich verhält sich Radium. Die inducirende Kraft ist aber grösser, als bei der Radiumemanation, wie ich das schon früher hervorgehoben habe. So wird z. B. Watte, durch die man die Emanation kurze Zeit geleitet hat, ebenso activ, wie die Substanz selbst; das Abklingen erfordert nur einige Stunden. Goldstein<sup>4)</sup> hat kürzlich die leichte und schnelle Umsetzung meiner Emanation in inducirte Activität ebenfalls beobachtet. Eine (am Phosphorescenz-Schirm erkennbare) Absorption durch Flüssigkeiten habe ich nicht erreichen können.

Es wird mein Bestreben sein — aus den nun angesammelten besten Lanthan-Präparaten — die neue active Edelerde zu isoliren. Die Wirkung der Präparate ist eine ganz erstaunliche. Sie gestaltet

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

<sup>2)</sup> Anmerkung: Bleinitrat z. B. krystallisirt mit Baryum-Radium-Nitrat zusammen.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 131, 333.

<sup>4)</sup> Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. v. 13. Nov. 1903.

sich zu einer herrlichen, weithin in grossem Auditorium sichtbaren Erscheinung, wenn man über die in Papierkapseln verschlossenen und in Glasflasche vereinigten Präparate einen Luftstrom durch Röhren gegen einen ca.  $\frac{1}{2}$   $\mu$ m grossen Sidotblenden-Schirm bläst. Das Scintilliren des Schirmes, welches einige Zeit vorhält, ist schon mit blossen Auge wahrzunehmen, wenn man den Schirm über normale Sehweite dem Auge vorhält. Die Funken sind deutlicher resp. grösser, als beim Radium (oder Polonium), daher ein mit dem Emanationskörper beschicktes »Spinthariskop« viel effectvoller ist. Ich habe auch das Scintilliren des gewöhnlichen Glases an den Aufbewahrungsflaschen sehen können (neben der gleichmässigen Phosphorescenz); es tritt aber viel geringfügiger als bei der Sidotblende auf.

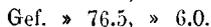
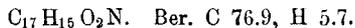
Für die Folge werde ich das in dem Emanationskörper anzunehmende, vermuthlich dem Lanthan verwandte, stark radioactive Element »Emanium« nennen.

### 263. M. Scholtz und F. Kipke: Ueber Condensationen des Piperonylacroleins und des Piperonals.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. April 1903.)

Das von Ladenburg und Scholtz<sup>1)</sup> dargestellte Piperonylacrolein,  $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CHO}$ , hat bisher zur Synthese der Piperinsäure und einiger ihrer Homologen<sup>2)</sup>, sowie des Aldehyds der Piperinsäure<sup>3)</sup> gedient. Ebenso wie mit Anilin condensirt sich die Verbindung mit den drei Toluidinen in alkoholischer Lösung schon in der Kälte. Giebt man molekulare Mengen Piperonylacrolein und *o*-Toluidin zusammen, so scheidet sich allmählich eine krystallinische Masse aus, die, aus Aceton oder Alkohol umkrystallisirt, in langen Nadeln vom Schmp. 94—95° erhalten wird. Die Verbindung besitzt nach ihrer Entstehung die Constitution



*m*-Toluidin giebt unter denselben Bedingungen stark lichtbrechende Blättchen vom Schmp. 95°.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2959 [1894].

<sup>2)</sup> M. Scholtz, diese Berichte 28, 1187 [1895].

<sup>3)</sup> M. Scholtz, diese Berichte 28, 1338 [1895].