

Bestimmung der Löslichkeit
der Nitrierungsprodukte in Äther-
Alkohol (3:1).

Tafel 3.

Versuch	Angewandte Mengen Substanz	Menge der ungelösten Substanz	Prozente gelöster Substanz
6	0,3847	0,3114	1,91
8	0,7814	0,7681	1,70
10	0,7169	0,7048	1,69
11	0,5064	0,5008	1,10
12	0,6112	0,5810	4,94
14	0,8290	0,8292	0,00

Bestimmung der Löslichkeit der
Nitrierungsprodukte
in Lungeschem Reagens.

Tafel 4.

Versuch	Angewandte Menge Substanz	Menge der unveränderten Cellulose	Prozente Cellulose
4	0,3792	0,1433	37,79
	0,3083	0,1163	37,72
5	0,4447	0,1209	27,19
	0,7898	0,2200	27,86
6	0,7481	0,0520	6,95
	0,5125	0,0360	7,02
8	0,8530	—	—
9	0,7098	—	—
10	0,2156	—	—
11	0,6272	—	—
12	0,4150	Spuren	—
14	0,7573	—	—

Fassen wir schließlich die Ergebnisse dieser Untersuchung kurz zusammen:

Bei der Einwirkung von überschüssiger wasserfreier Schwefelsäure und Salpetersäure auf Cellulose tritt erst dann Bildung von in Wasser unlöslichen Salpetersäureestern ein, wenn auf 7 Teile Schwefelsäure mindestens 1 Teil Salpetersäure zur Anwendung gelangt. Die dabei entstehende Nitrocellulose ist kurzfasrig und enthält bis zu 37,79% unveränderte Cellulose; die Ausbeuten sind gering.

Bei steigendem Salpetersäuregehalt der Nitriermischung steigt der Stickstoffgehalt der Produkte bis auf 13,48%, einem Gemisch von Penta- und Hexanitrocellulose entsprechend.

Die höchst nitrierten Cellulosen, die bei der Verwendung von technischen (wasserhaltigen) Nitriersäuren entstehen, lassen sich bei Ausschluß von Wasser nicht darstellen.

Bei Verwendung von 1 Teil Schwefelsäure und 3 Teilen Salpetersäure findet eine plötzliche Abnahme des Stickstoffgehaltes der Nitrocellulosen statt, der bei steigendem Salpetersäuregehalt in der Nitriermischung wieder zunimmt, um dann auf 10,98% herabzusinken, wenn reine Salpetersäure zum Nitrieren Verwendung findet.

Die durch reine, wasserfreie Salpetersäure allein gebildete Nitrocellulose ist schleimig und schlecht auswaschbar; sie wird beim Behandeln mit Wasser zähe und stückig.

Die Ausbeuten steigen und fallen im allgemeinen mit dem Stickstoffgehalt der gebildeten Nitrocellulosen.

Die Löslichkeit der unter Wasserausschluß gewonnenen Salpetersäureester in Äther-Alkohol ist im allgemeinen gering; sie nimmt von Versuch 6—11 ab und erreicht ihren Höhepunkt bei dem Produkt, welches durch Nitrieren mit einem Salpeterschwefelsäuregemisch von 8 Teilen Salpetersäure zu einem Teil Schwefelsäure erhalten wurde.

Entgegen den Angaben in der Literatur werden die Cellulosenitrate von Schweizerischem Reagens bei andauerndem Schütteln glatt gelöst.

Über die
Radioaktivität und den Arsengehalt
der Dürkheimer Mineralquelle¹⁾.

Von E. EBLER.

(Eingeg. d. 19./2. 1907.)

Das erste Glied der Radium-Thorium-Uraniumreihe des periodischen Systems der Elemente, welches seiner Stellung nach ein radioaktives Alkalimetall sein muß, ist bis jetzt unbekannt. Wenn es überhaupt existiert, ist zu vermuten, daß es sich neben Cäsium und Rubidium in dem Quellwasser der Maxquelle von Bad Dürkheim a. d. Haardt findet, denn das Wasser dieser Quelle lieferte seinerzeit der Spektralanalyse die ersten neuen Elemente, die seltenen Alkalimetalle Rubidium und Cäsium.

Die Bestimmung der Radioaktivität von Quellwasser, Quellgas und Quellsediment geschah auf elektrostatischem Wege. Das getrocknete und von jeder elektrostatischen Ladung befreite Quellgas, welches im wesentlichen aus Kohlendioxyd besteht, wurde direkt in die Apparatur eingeführt. Der Emanationsgehalt wird berechnet unter Berücksichtigung des Zerstreungsvermögens gewöhnlicher Kohlensäure von demselben Feuchtigkeitsgehalt und unter Berücksichtigung der induzierten Aktivität. Die in 1 l Quellgas enthaltene Emanation unterhält einen Sättigungsstrom von $7,7 \times 10^{-3}$ E. S. E.

Zur Untersuchung des Quellwassers wurde das Fontaktoskop von Engler und Sieveking und der Apparat von H. W. Schmidt benutzt. Die in 1 l Maxquellwasser gelöste Emanation unterhält einen Sättigungsstrom von $2,4 \times 10^{-3}$ E. S. E. Das Verhältnis der Konzentrationen der Emanation im Quellwasser und dem daraus aufsteigenden Quellgase ist 0,33.

Bemerkenswert ist das Sediment der Maxquelle wegen seiner starken Radioaktivität, seines hohen

¹⁾ Nach einem Vortrag, gehalten in der Hauptversammlung des Oberrhein. Bez.-Vereins, Mannheim, 14./12. 1907, z. T. schon veröffentlicht in: „Verhandl. des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg“ N. F. 8, 435 und 9, 87 und in: Berl. Berichte 40, 1804 (1907); vgl. diese Z. 20, 423 (1907) und 21, 306 (1908).

Gehaltes an Arsen und seiner absoluten Menge. 125 g lufttrockenes Sediment unterhalten 12 Stunden nach der Entnahme aus der Quelle einen Sättigungsstrom von 32×10^{-3} E. S. E., während nach drei Monaten die Stärke des Sättigungsstromes konstant $12,8 \times 10^{-3}$ E. S. E. beträgt. Die Radioaktivität des Sedimentes ist im Vergleich zu der des Quellwassers und des Quellgases abnorm hoch; ein ähnliches Verhältnis wurde von Engler und Sieveking an einigen Baden-Badener Quellen beobachtet. Eine starke Aktivität von Sediment hat ihren Grund stets in der relativ beträchtlichen Menge im Quellwasser gelöster, primär radioaktiver Salze, die sich im Sediment anreichern.

Das Sediment ist so bariumarm, daß man Barium in 10 g des Sedimentes spektroskopisch noch nicht nachweisen kann; dieser Umstand ist für die Abscheidung von Radium aus größeren Mengen des Sediments von Wichtigkeit. Die Quelle liefert in 24 Stunden 20 kg Sediment, wovon etwa 2 kg Arsenik sind, denn das bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Sediment enthält als Hauptbestandteile 55,4% in Königswasser Unlösliches (davon 45,5% in HF aufschließbare Kieselsäure), 10,7% As_2O_3 ; 7,1% CaO; 15,7% Fe_2O_3 ; 2,5% MnO, der Rest kommt auf Al; Sb; Sr; Mg; CO_2 ; H_2S und O (als höheres Oxyd des Mangans) und ist damit das arsenreichste Quellsediment überhaupt.

Das Quellwasser ist vollkommen klar und so unter Luftabschluß dauernd haltbar, es enthält das Arsen in drei- (arsenige Säure), das Eisen in zweiwertiger Form (Ferroion).

Die Halbierungskonstante der im Wasser enthaltenen radioaktiven Emanation ist im Mittel 4,34 Tage (für Radiumemanation ist das Mittel 3,8 Tage); das Vorhandensein einer geringen Beimischung einer langsamer als Radiumemanation zerfallenden Emanation scheint deshalb wahrscheinlich.

Ausgekochtes, filtrierte Quellwasser zeigt noch nach einem Monat eine Aktivität, die einen Sättigungsstrom von $0,27 \times 10^{-3}$ E. S. E. pro 1 l entspricht. Wenn die radioaktive Substanz Radium ist, würden ca. 250 l Wasser ebensoviel Radium enthalten wie 1 g Uranpfecherzrückstände. 1 l nochmals ausgekochte Mutterlauge unterhält nach zwei Wochen noch einen Strom von $2,03 \times 10^{-3}$ E. S. E. Die Vermutung, daß das in der Mutterlauge angereicherte radioaktive Element zur Alkalimetallgruppe gehört, liegt nahe, da Radium- und Thoriumverbindungen leicht sedimentieren. Der wesentlichste Punkt ist jedoch der folgende. Scheidet man die Erdalkalien aus der Mutterlauge ab, so ist der Erdalkaliniederschlag nicht aktiv, sondern alle Aktivität ist in der Lösung bei den Alkalimetallen geblieben. Auch der Sulfatniederschlag ist inaktiv.

Bei dem Versuche, aus einer größeren Menge Mutterlauge nach Entfernung der Erdalkalien und des Magnesiums die radioaktive Substanz mit den seltenen Alkalimetallen in konzentrierterem Zustande zu erhalten, wurde die Beobachtung gemacht, daß die zuletzt erhaltenen Alkalimetallsalze verhältnismäßig schwach radioaktiv sind; ebenso erwies sich eine Probe eines noch von Bunsen

herührenden Präparates von Cäsiumalaun zwar nicht als inaktiv, aber doch viel schwächer radioaktiv, als man nach der verhältnismäßig bedeutenden Restaktivität der Mutterlauge erwarten sollte.

Dieses Verschwinden der Radioaktivität rührt daher, daß die in der Mutterlauge enthaltene radioaktive Substanz als Chlorid schon mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist, und insbesondere beim Verflüchtigen der Ammoniumsalze mit verdampft. Diese Flüchtigkeit des Chlorids mit Wasserdämpfen unterscheidet einerseits diese radioaktive Substanz vom Radiumchlorid und bekräftigt andererseits die Vermutung ihrer Stellung im periodischen System als Endglied der Alkaligruppe, denn die Flüchtigkeit der Chloride der Alkalimetalle wächst mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls und ist bekanntlich beim Cäsiumchlorid schon beim Eindampfen wässriger Lösungen dieses Salzes eine beträchtliche.

Nach diesen Beobachtungen wurden mehrere Kilogramme Mutterlauge längere Zeit in salzsaurer Lösung mit gespanntem Wasserdampf destilliert. Unmittelbar nach der Destillation ist die rückständige Mutterlauge fast nicht mehr radioaktiv, während das Wasserdampfdestillat stark aktiv ist. Beim Lagern nimmt die Aktivität der Mutterlauge zu und die des Destillates ab; aber die Mutterlauge erhält nicht mehr die Höhe ihrer ursprünglichen Aktivität, und andererseits zeigen die Destillate eine dauernde Radioaktivität. Es ist also ein Teil der radioaktiven Substanz aus der Mutterlauge mit überdestilliert; dabei ließ sich die quantitative Beziehung feststellen, daß der Betrag an Radioaktivität, den die Mutterlauge endgültig verliert, gleich dem Radioaktivitätsbetrag war, den die Destillate dauernd behalten.

Unterwirft man die radioaktiven Destillate der Elektrolyse unter Anwendung von Quecksilberkathoden, so wird das Quecksilber radioaktiv; wäscht man dieses radioaktive Quecksilber mit Wasser oder verd. Säuren, so werden die Waschwässer dauernd radioaktiv und das Quecksilber inaktiv. Es hat sich also durch die Elektrolyse ein durch Wasser leicht zersetzliches Amalgam gebildet. Überschichtet man dieses Amalgam mit einer gesättigten Lösung von Cäsiumchlorid, trennt dann das Quecksilber von der Cäsiumlösung so peinlich, daß keine Spur der Cäsiumlösung zum abgetrennten Quecksilber kommt, und wäscht dann das Quecksilber mit Wasser, so läßt sich in dem Eindampfückstande der Waschwässer Cäsium nachweisen, während bei einem Parallelversuch mit vorher nicht radioaktiv gemachtem Quecksilber, welches ebenso behandelt wurde, der spektroskopische Cäsiumnachweis stets mißlang.

Die radioaktive Substanz scheidet also in Form ihres Amalgams aus einer Cäsiumlösung Cäsium ab; dies kann sie jedoch nur tun, wenn sie elektropositiver ist als das Cäsium; da das Cäsium selbst bisher als das elektropositivste Element galt, scheint der radioaktiven Substanz tatsächlich die Stellung im periodischen System der Elemente zuzukommen, welche ihr eingangs aus theoretischen Gründen zugesprochen wurde. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.