

Ebenso findet man bei der Mischung — Klinker +  $\text{SiO}_2$  — die äquivalente für den Versuch anzuwendende Menge nach der entsprechenden Formel:

$$\frac{3,642 (1,0094 + 0,3349)}{1,5647 + 0,3349} = 2,5774 \text{ g.}$$

Bei Verbrennung der einen wie der anderen Mischung resultierte ein Produkt in Form größerer Schlackekugeln, die beim Eintauchen in  $\text{HCl}$  nur wenige geringe Gasblasen hervorriefen, also nur Spuren von Kohlensäure enthielten.

Die Versuchsergebnisse dieser Mischungen lassen sich durch folgende Zahlen wiedergeben:

I. Rohmasse +  $\text{SiO}_2$ ; abgewogen 3,642 g.

Reaktionswärme —589,9 Cal.

—572,1 „

—592,1 „

—599,1 „

Mittel —588,3 Cal.

II. Klinker +  $\text{SiO}_2$ . Angewandt 2,5774 g.

Reaktionswärme +101,8 Cal.

+109,0 „

+104,2 „

Mittel +105,0 Cal.

Daraus berechnet sich die Reaktionswärme bei Bildung des Klinkers aus der Rohmasse:

—588,3 — (+ 105,0) = — 693,3 Cal. auf 3 g Rohmasse,

woraus wir auf die Grammeinheit erhalten:

$\text{CaCO}_3$ in %	Wärmeeffekt auf 1 g Masse	Wärmeeffekt auf 1 g $\text{CaCO}_3$	Wärmemenge auf 1 g $\text{CaCO}_3$ nach Abzug der Dissoziations- wärme
	Calorien	Calorien	Calorien
74,09	—231,1	—311,9	+115,1

Somit stimmen diese Zahlen mit denjenigen der vorangehenden Versuche sehr nahe überein.

Da die beim Entstehen des Zementklinkers sich entwickelnde Wärme von der Zusammensetzung der beiden Mineralien, aus welchen sich die Masse bildet, abgänglich ist, so wird der calorische Effekt selbstverständlich für verschiedenes Ausgangsmaterial auch verschieden ausfallen. Da ferner die Bildung der Kalksilicate von bedeutender Wärmeentwicklung begleitet wird, der thermische Effekt aber beim Entstehen der Kalkaluminat fast Null beträgt, und da noch außerdem die Tonerde als lehmige Substanz (also eine exothermische Verbindung?) in die Zusammensetzung der Masse eintritt, so dürfen wir daraus schließen, daß bei gleichem Calciumcarbonatgehalt die Bildungswärme der kieselsäurereichen Zemente höher als bei tonerdereichen Zementen ausfallen muß. Allerdings wird diese Differenz kaum so hoch werden, daß man sie bei einer Wärmebilanz des Zementofens in Betracht ziehen mußte.

In folgendem erlaube ich mir, die Resultate vorliegender Arbeit kurz zusammenzufassen.

## Resumé.

1. Die Zementbildung wird von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet; auf 1 g  $\text{CaCO}_3$  bezogen, ist diese Wärmemenge der Rohmasse um so geringer, je höher die Basizität (Hydromodul) der Masse ist. 2. Für Zemente von gewöhnlicher Zusammensetzung, die aus einer Rohmasse mit einem Gehalt von ungefähr 75%  $\text{CaCO}_3$  entstehen, wird dieser Wärmeeffekt (nach Abzug der Dissoziationswärme des  $\text{CaCO}_3$ ) 115—118 Cal. auf 1 g  $\text{CaCO}_3$  betragen. Auf diese Weise läßt sich die ganze Bildungswärme des Zementes unter den Fabrikationsbedingungen (d. h. bei gleichem Druck) auf ca. +115 — 435 = — 320 Cal. auf 1 g  $\text{CaCO}_3$  in der Mischung berechnen. [A. 12.]

## Schätzung des gelösten Sauerstoffs.

Von L. W. WINKLER.

(Eingeg. 26. I. 1911.)

Zur Schätzung der Menge des in natürlichen Wassern gelösten Sauerstoffs kann das Chloridderivat des Hydrochinons benutzt werden, welches für photographische Zwecke auch weißes krystallinisches Pulver unter dem Namen Adurol-Hauff in den Handel gelangt. Wird im Wasser etwas Adurol gelöst, dann die Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt, so färbt sie sich, dem gelösten Sauerstoff entsprechend, mehr oder minder bräunlichgelb; nach einigem Stehen nimmt die Flüssigkeit eine rötlichbraune Farbe an.

Auch das Hydrochinon selbst, sowie andere zum photographischen Entwickeln benutzte Präparate, wie Adurol-Schering, Amidol, Metol usw., könnten für genannten Zweck Verwendung finden, ferner u. a. Pyrogallol und Gallussäure; am brauchbarsten erwies sich jedoch das empfohlene Präparat.

Zur Ausführung des Versuches benutzen wir zwei kleine, etwa 50 ccm fassende farblose Flaschen mit Glasstöpseln. Die eine Flasche wird in entsprechender Weise mit dem zu untersuchenden Wasser beschickt. Auch die andere Flasche wird mit Untersuchungswasser gefüllt, jedoch wird diese Wasserprobe vorerst in einer größeren Flasche einige Minuten hindurch mit Luft kräftig geschüttelt, damit sie sich mit Luftsauerstoff sättige. Wir streuen jetzt in die mit Wasser bis zur Mitte des Halses gefüllten Flaschen je eine kleine Messerspitze Adurol, das sich teils löst, teils zu Boden fällt, darauf werden ca. 0,5 ccm Ammoniak (10%) hinzugefügt, welches, um das Ausscheiden von Calciumcarbonat oder Magnesiumhydroxyd zu verhindern, etwa 20% Ammoniumchlorid gelöst enthält; auch diese spezifisch schwerere Flüssigkeit sinkt zu Boden. Nach dem Verschluss der jetzt fast bis zum Überlaufen gefüllten Flaschen mit ihren erst in Wasser eingetauchten Stöpseln wird der Inhalt der Flaschen durch kräftiges Schütteln gemengt. Nach Verlauf von etwa einer Minute kann die Farbe der beiden Flüssigkeiten miteinander verglichen werden, woraus man schließt, ob das Untersuchungswasser sauerstofffrei ist, nur wenig oder ziemlich viel Sauerstoff gelöst enthält, resp. mit Sauerstoff nahezu gesättigt ist.

Richtiger und auch schärfer läßt sich der Farbenvergleich nach etwa 10 Minuten langem Warten vornehmen, wenn also die Flüssigkeiten bereits den rötlichbraunen Farbenton angenommen haben. Nimmt man nämlich zwei Wasserproben von demselben Sauerstoffgehalt, aber von bedeutend verschiedenen Temperaturen, z. B. von 0° und 20°, und führt die Farbenreaktion mit beiden Wasserproben gleichzeitig aus, so ist das kältere Wasser anfänglich weniger gefärbt; wartet man aber etwa 10 Minuten, so sind dann beide Flüssigkeiten von ganz gleicher rötlichbrauner Farbe.

In angegebener Form kann aber dieses Verfahren nur bei klarem oder nicht zu trübem Wasser angewendet werden. Bei stark getrübbten Wassern muß man sich mit Klärmitteln behelfen, am besten mit Aluminiumhydroxyd. Um also die Sauerstoffschätzung bei trübem Wasser vornehmen zu können, versetzt man die in den zwei Flaschen befindlichen Wasserproben aus einem Tropfglase mit je 2 bis 3 Tropfen Aluminiumchloridlösung (10%); darauf wird, wie vorgeschrieben, Adurol und die ammoniakalische Ammoniumchloridlösung hinzugefügt. Das sich abscheidende Aluminiumhydroxyd hüllt die die Trübung verursachenden Teilchen ein, ohne vom gebildeten Farbstoff bemerkbare Mengen zu binden. Nach etwa 10 Minuten langem Stehen ist die über dem Satz stehende Flüssigkeit zumeist bereits schon so klar, daß der Farbenvergleich ohne weiteres vorgenommen werden kann.

Für Zwecke der Fischerei kann man auch mit Vorteil eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Natriumchloridlösung als Vergleichsflüssigkeit benutzen. Bekanntlich löst kaltes und warmes Wasser fast dieselbe Menge Natriumchlorid; 100 Teile Wasser lösen bei 0° 35,74, bei 30° 36,16 Gewichtsteile (Berkeley). Andererseits enthält eine mit Natriumchlorid und Luft gesättigte Lösung pro Liter nahezu 1 cem Sauerstoff, und eben diese Menge Sauerstoff wird bei Fischwasser gewöhnlich als untere Grenze angenommen.

In folgendem sollen jene Versuchsergebnisse mitgeteilt werden, welche bei der genauen Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in gesättigter Natriumchloridlösung erhalten wurden:

Die zu den Versuchen benutzte Lösung wurde aus reinem Natriumchlorid (Kahlbaum), durch Schütteln mit dest. Wasser bereitet. Ob schon Gleichgewicht eingetreten ist, wurde durch die Bestimmung der Dichte der Lösung kontrolliert; die zu den Versuchen benutzte filtrierte Lösung hatte bei 20° auf luftleeren Raum und Wasser von derselben Temperatur bezogen, eine Dichte von 1,202. Mit dieser Lösung wurde dann eine Sauerstoffflasche (Vol. = 273,3 cem) gefüllt. Die Flasche wurde in passender Weise in ein Wasserbad von konstanter Temperatur gebracht und eine Stunde lang kohlensäurefreie Luft durchgeleitet. Die Bestimmung des gelösten Sauerstoffs erfolgte auf jodometrischem Wege; als Meßflüssigkeit wurde eine  $\frac{1}{100}$ -n. Natriumthiosulfatlösung benutzt (1 cem = 0,056 cem Sauerstoff von 0° und 760 mm Druck). Die Manganochloridlösung wurde durch Lösen von 80 g krystallinischen Manganochlorids in Wasser auf 100 cem dargestellt. Die kaliumjodidhaltige Natriumhydroxydlösung wurde aus reinem käuflichen Präparat (pro analysi) bereitet und war mit

Natriumhydroxyd nahezu gesättigt. Die zur Verfügung stehende rauchende Salzsäure hat eine kleinere Dichte (1,18) als die gesättigte Natriumchloridlösung; eben deshalb wurde in der Säure so viel kryst. Calciumchlorid gelöst, bis die Dichte eben größer war, als die der Salzlösung.

In folgender Tabelle sind die Versuchsergebnisse enthalten; der halbe Druck der Säule der absorbierenden Salzlösung (5,4 mm) ist dem auf 0° reduzierten Barometerstande bereits hinzuaddiert.

t	Volumen d. Salzlösung	Barometerstand	Verhr. $\frac{1}{100}$ -n. Na-Thiosulf. lös.	In 1000 cem bei 760 mm
	cem	mm	cem	cem
0	271,3	761,1	6,17	1,272
10	271,3	761,9	5,68	1,169
20	271,3	762,2	5,20	1,069
30	271,3	761,6	4,69	0,966

Den Sauerstoffgehalt (n) der Lösung drückt folgende lineare Gleichung aus:

$$n = 1,27 - 0,01 t.$$

1000 cem gesättigte Natriumchloridlösung enthält demnach, wenn der Luftdruck 760 mm beträgt, mit reiner Luft gesättigt folgende Mengen Sauerstoff (Normalvolumen) gelöst:

Bei 0° . . . . .	1,27 cem
„ 5° . . . . .	1,22 „
„ 10° . . . . .	1,17 „
„ 15° . . . . .	1,12 „
„ 20° . . . . .	1,07 „
„ 25° . . . . .	1,02 „
„ 30° . . . . .	0,97 „

Es ändert sich also der Sauerstoffgehalt der Lösung mit jedem Temperaturgrad rund um 0,01 cem; wenn wir uns daher eine Zahl der Tabelle merken, z. B. die bei 0°, so können wir den Sauerstoffgehalt der Lösung auch ohne Tabelle bei jeder Temperatur sofort angeben.

In der Praxis benutzen wir eine gesättigte aus gewöhnlichem Kochsalz mit dest. oder natürlichem Wasser bereitete, mit Luft durchschüttelte und vor dem Gebrauche filtrierte Lösung. Will man mit dieser Salzlösung an Ort und Stelle einen Vergleichsversuch ausführen, so wird die eine Flasche mit Untersuchungswasser, die andere mit der Salzlösung beschickt, dann das Adurol hinzugefügt, jedoch statt der ammoniakalischen Ammoniumchloridlösung etwa 0,5 cem mit Ammoniumbromid nahezu gesättigtes Ammoniak (10%) benutzt; mit Ammoniumchlorid kann nämlich keine so konz. Lösung bereitet werden, deren Dichte größer wäre als die der gesättigten Kochsalzlösung. Löst man dagegen 50 g Ammoniumbromid in so viel Ammoniak (10%), daß die Lösung 100 cem beträgt, so ist die Dichte dieser Lösung 1,25. Die Lösung wird in kleine Medizinflaschen verteilt, die mit in Paraffin getränkten Korkstöpfeln verschlossen werden; so aufbewahrt, verändert sich die Lösung nicht. Wünscht man aber ein Tropfglas anzuwenden, so füllt man es mit der Lösung nur beim Gebrauche, da die Lösung sich im Tropfglas, wegen Efflorescieren des Ammoniumbromids, schlecht hält. Es kann auch eine ganz kleine langstielige Pipette von ca. 0,5 cem Verwendung finden, um die Lösung auf den Boden der Flasche einführen

zu können. Man gibt erst die Ammoniumbromidlösung in die Flasche und nur dann das Adurol, widrigens die in der Vorratsflasche befindliche Ammoniumbromidlösung vom an der Pipette anhaftenden Adurol gefärbt wird. Es möge noch bemerkt werden, daß, wenn beim Arbeiten bei niedriger Temperatur im Freien die ammoniakalische Ammoniumbromidlösung auf etwa 5° abkühlt, das Auskrystallisieren des Ammoniumbromids beginnt; erwärmt man aber das Fläschchen in der Hand auf etwa 10°, so ist das Salz wieder gelöst.

Es können ferner Salzlösungen anderer Konzentration als Vergleichsflüssigkeit herangezogen werden, so besonders normale und dreimal normale Natriumchloridlösung. Die Löslichkeit des Luftsauerstoffes in diesen Salzlösungen wurde nämlich schon vor mehreren Jahren durch Herrn Dr. Karl Irk, unter meiner Leitung, aufs genaueste bestimmt<sup>1)</sup>. Folgende Zahlen sind aus seinen Bestimmungen abgeleitet:

**Sauerstoffgehalt der normalen Natriumchloridlösung**

(Luftdruck 760 mm).

Bei 0° . . . . .	6,50 ccm
„ 5° . . . . .	5,80 „
„ 10° . . . . .	5,25 „
„ 15° . . . . .	4,77 „
„ 20° . . . . .	4,39 „
„ 25° . . . . .	4,06 „
„ 30° . . . . .	3,76 „

**Sauerstoffgehalt der dreimal normalen Natriumchloridlösung.**

(Luftdruck 760 mm).

Bei 0° . . . . .	3,14 ccm
„ 5° . . . . .	2,84 „
„ 10° . . . . .	2,59 „
„ 15° . . . . .	2,41 „
„ 20° . . . . .	2,25 „
„ 25° . . . . .	2,13 „
„ 30° . . . . .	2,01 „

Für richtige Füllung der Flasche mit Untersuchungswasser hat man auch bei der approximativen Bestimmung Sorge zu tragen, da sonst die Bestimmungen ganz wertlos werden. Leitungswasser wird also einige Minuten lang durch die Flasche geleitet, ebenso das Wasser eines Pumpbrunnens. Zur Entnahme von Flußwasser kann die in der Z. anal. Chem. 40, 533 (1901) beschriebene Vorrichtung benutzt werden. Um die Flasche mit stehendem Wasser zu füllen, wäre folgendes Verfahren geeignet:

Man befestigt die Flasche an einem aus beigefügter Zeichnung ersichtlichen Messingbügel, indem die Flasche in den angieteten, vorne offenen und daher federnden Messingring steckt. Die Flasche wird mit der gesättigten Kochsalzlösung bis zum Überlaufen gefüllt. Man läßt nun die Flasche mit der am Bügel befestigten dünnen Schnur a bis zur gewünschten Tiefe hinab, zieht

die bisher lose Schnur b an und läßt a aus, wodurch die Vorrichtung umkippt; die schwere Salzlösung kann jetzt ausfließen, und an ihre Stelle die Flasche sich mit Untersuchungswasser füllen. Die Schnur b ist absichtlich seitwärts am Bügel befestigt, damit die Flasche beim Umkippen in eine etwas schräge Lage gelange; hierdurch wird erreicht, daß die Salzlösung vom Wasser schnell verdrängt wird. Wie Versuche mit gefärbter Salzlösung zeigten, genügt es vollauf, die Flasche 10 Minuten lang in der Tiefe zu lassen. Beim Aufziehen werden die Schnüre wieder gewechselt, so daß die Flasche aufrecht stehend zur Oberfläche gelangt. Um sich in den Schnüren nicht zu irren, nimmt man sie von verschiedener Farbe oder Stärke; man kann auch an der Schnur b von Meter zu Meter Knoten binden oder statt der Schnur gleich ein Meßband nehmen, um auch die Tiefe messen zu können.

(Bezugsquelle des Schöpfapparates Robert Péter, Budapest VIII, Museumring 4.) [A. 20.]

Budapest, im Januar 1911.



**Darstellung der reinen Radiumsalze.**

Von Frau P. CURIE\*).

Zur Scheidung des reinen Radiumchlorids vom radiumhaltigen Bariumchlorid habe ich die gemischten Chloride einer fraktionierten Krystallisation, zuerst aus reinem und dann aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser unterworfen. Es gründet sich dieses Verfahren auf die schwerere Löslichkeit des Radiumchlorids gegenüber dem Bariumchlorid.

Die Chloride werden in reinem, destilliertem Wasser bis zur Sättigung bei Siedetemperatur gelöst und in einem bedeckten Gefäße zur Krystallisation hingestellt. Nach dem Erkalten sitzen am Boden fest anhaftende, schöne Krystalle, von denen die überstehende Lösung leicht abgegossen werden kann. Untersucht man eine zur Trockne eingedampfte Probe dieser Mutterlauge, so findet man das Chlorid etwa fünfmal weniger aktiv, als den auskrystallisierten Teil. Die Chloride sind nun in zwei Teile A und B zerlegt, von denen A viel aktiver ist als B. Man wiederholt nun mit einem jeden Teil dieselbe Operation und zerlegt sie so wiederum in je zwei Teile. Hiervon vereint man den weniger aktiven Teil von A mit dem aktiveren Teil von B, die beide annähernd dieselbe Aktivität besitzen, und hat nun drei Portionen, die man wiederum in obiger Weise umkrystallisiert.

Man läßt die Anzahl der Portionen nicht fortwährend anwachsen, denn je größer ihre Zahl wird, desto geringer wird die Aktivität des löslichen An-

<sup>1)</sup> Die Änderung der Absorptionseffizienten der Gase mit der Temperatur in Salzlösungen. Inaugural-Dissertation in ungarischer Sprache von Karl Irk; Budapest 1905.

\*) Aus dem Buche: „Die Radioaktivität“, das demnächst als autorisierte deutsche Ausgabe von „Traité de Radioactivité“ im Verlage der Akademischen Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, erscheint. (Übersetzt von Dr. B. Finkelstein.)