

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 angienieteten, 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.)



Verarbeitet man einige Kilogramm der aus einer oder mehreren Sorten der Rohmaterialrückstände gewonnenen Chloride, so machen sich einige Änderungen im Gange der Arbeit erforderlich. Die erste Fraktionierung wird dann in der Fabrik vorgenommen, damit nach Abscheidung von 90% des Bariumsalses ein an Radium reicheres Produkt geliefert werden kann. Diese erste Fraktionierung erfordert verhältnismäßig große Volumina der gesättigten Lösungen und wird in gußeisernen Kesseln ausgeführt. Anstatt destillierten Wassers wird möglichst salzarmes Regen- oder Flußwasser angewandt, aus dem alle Schwefelsäure sorgfältig mit Bariumchlorid in geringem Überschuß ausgefällt wird.

Durch fraktionierte Fällung einer wässrigen Lösung von radiumhaltigem Bariumchlorid mit Alkohol ist die Abscheidung des Radiums, das dabei zuerst ausfällt, ebenfalls ausführbar. Ich habe mich dieser Methode zu Anfang bedient, sie aber später gegen die eben beschriebene, die eine größere Gleichmäßigkeit gewährleistet, aufgegeben. Zuweilen habe ich jedoch die Fällung mit Alkohol angewandt, um Radiumchlorid, das wenig Bariumchlorid beigemischt enthält, zu reinigen. Letzteres bleibt in dem schwach verdünnten Alkohol gelöst und kann so entfernt werden.

Giesel, der sich seit der Veröffentlichung unserer ersten Untersuchungen mit der Darstellung radioaktiver Körper beschäftigt hat, empfiehlt zur Scheidung von Barium und Radium die fraktionierte Krystallisation der gemischten Bromide aus Wasser. Ich habe feststellen können, daß dieser Weg namentlich beim Beginn des Fraktionierens sehr vorteilhaft ist. Indessen ist dies nur der Fall, wenn man keine zu große Menge von Salzen zu fraktionieren hat. Handelt es sich um mehrere Kilogramm, so ist die Verwendung einer entsprechenden Menge Bromwasserstoffsäure unangehen wegen ihres hohen Preises, und auch weil die gußeisernen Kessel von den Bromiden leichter angegriffen werden als von den Chloriden. Immerhin ist es von Vorteil, die aus der ersten Fraktionierung von der Fabrik erhaltenen Chloride, deren Gewicht schon bedeutend verkleinert ist, in Bromide überzuführen. Man gelangt dadurch zu einer schnelleren Fraktionierung, solange das Quantum der Substanz nicht zu klein geworden ist. Hat man aber

nur noch sehr wenig Salz, so arbeitet es sich mit den Bromiden nicht so gut wie mit den Chloriden, weil die ersteren einerseits viel löslicher und andererseits viel veränderlicher sind, als die letzteren. Eine an Radium sehr reiche wässrige oder mit Bromwasserstoff angesäuerte Lösung des Bromids verändert sich sehr schnell unter Freiwerden von Brom. Darum halte ich es für zweckmäßig, die sehr radiumreichen Salze zur Gewinnung eines reinen und haltbaren Radiumsalses immer in Chloride umzuwandeln. Im trocknen Zustand ist das Chlorid besser definiert und beständiger als das Bromid, und seine freiwillige Veränderung ist ganz unbedeutend.

Welchen Verfahrens der Fraktionierung man sich auch bedienen mag, immer ist es von Nutzen, es durch die Messung der Aktivität zu kontrollieren.

Es muß betont werden, daß eine aus einer Lösung durch Krystallisation oder Fällung in den festen Zustand übergeführte Radiumverbindung nicht gleich von Anfang an eine unveränderliche Aktivität besitzt. Die Aktivität steigt während eines Monats ungefähr bis zu einer sich stets gleichbleibenden Grenze. Diese Endaktivität ist fünf- bis sechsmal so hoch als die Anfangsaktivität. Diese Änderungen, auf die ich noch zurückkommen werde, müssen bei den Messungen der Aktivität berücksichtigt werden. Die Endaktivität ist besser definiert, aber im Laufe einer chemischen Behandlung von Radiumsalzen ist es praktischer, die Anfangsaktivität des festen Produktes zu messen.

Ist auch das der Fraktionierung unterworfen Salz immer schon einer vorhergehenden Reinigung unterworfen gewesen, so findet man sich doch oft veranlaßt, ein sehr radiumreiches Salz nochmals zu reinigen. Die Fraktionierung an sich bildet ja schon einen Reinigungsprozeß, bei dem die Spuren der in angesäuertem Wasser sehr leicht löslichen Salze (wie die Calcium-, Eisen-, Magnesiumsalze usw.) entfernt werden. Aber dafür häufen sich die Spuren von Bleichlorid oder -bromid mit dem Radiumsalz in dem schwerer löslichen Teile an. Darum ist es im allgemeinen nötig, die sehr radiumreichen Salze vor der definitiven Entfernung des Bariums mit Schwefelwasserstoff zu behandeln.

[A. 29.]

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Neuschottland.** Der vor 3 Jahren in Clarks Harbor, 70 engl. Meilen von Yarmouth, begonnene Versuch, den „dogfish“ (Hundshai, *Squalus canicula*) für die Herstellung von Öl, Düngemitteln und Leim zu verwerten, hat sich so erfolgreich erwiesen, daß die Fabrikanlage im nächsten Sommer verdoppelt werden soll. In der letzten, am 30./10. 1910 abgelaufenen Saison wurden 700 000 Stück Fische verarbeitet, die an den Fangplätzen mit 4 Doll. für 1 t bezahlt wurden. (Amerik. Konsulatsbericht.)

D. [K. 141.]

**Englands Außenhandel i. J. 1910<sup>1)</sup>.** Die Gesamteinfuhr i. J. 1910 bezifferte sich auf 678 440 173 Pfd. Sterl., d. i. um 53 735 216 Pfd. Sterl. mehr als i. V. Davon wurden Waren i. W. von 103 776 104 Pfd. Sterl. (+ 12 431 285) im Durchgangsverkehr wieder ausgeführt. Die Ausfuhr von Inlandsfabrikaten i. W. von 430 589 811 Pfd. Sterl. betrug um 52 409 464 Pfd. Sterl. mehr als i. J. 1909. Der Verkehr in den hier interessierenden Zolltarifklassen weist die nachstehenden Ergebnisse auf, wobei die starken Rückgänge zum Teil eine Folge der allgemein gesunkenen Warenpreise sind:

<sup>1)</sup> Hinsichtlich des Vorj. vgl. diese Z. 23, 252 (1910).