

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 approximatischen 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 beigelegter Zeichnung ersichtlichen Messingbügel, indem die Flasche in den angenieteten, vorne offenen und daher federnden Messerring 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 angeseßtem 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 Gefäß 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 vereinigt 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 umkristallisiert.

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 Absorptionskoeffizienten der Gase mit der Temperatur in Salzlösungen. Inaugural-Dissertation in ungarischer Sprache von Karl Irk; Budapest 1905.

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



teils. Wird diese unbedeutend, so scheidet man den betreffenden Anteil von der Weiterfraktionierung aus. Nach einer passenden Anzahl von Fraktionierungen wird auch der schwerst lösliche, der radiumreichste, Anteil von der Weiterbehandlung ausgeschieden.

Man hält eine konstante Anzahl von Fraktionen ein. Nach jeder Serie von Krystallisationen wird die gesättigte Lösung einer Fraktion mit den Krystallen aus der nächstfolgenden vereinigt. Wird aber nach einer Serie die leichtest lösliche Fraktion beseitigt, so wird in der darauf folgenden eine neue leicht lösliche Fraktion gebildet, und die aktivste Krystallisation ausgeschieden. Durch Einhaltung dieser beiden Maßregeln erhält man einen sehr regelmäßigen Mechanismus der Fraktionierung, wobei die Anzahl der Fraktionen und die Aktivität einer jeden konstant bleibt, indem eine jede etwa fünfmal so aktiv ist als die folgende. Man entfernt auf der einen Seite — am Ende — ein beinahe inaktives Produkt, und sammelt auf der andern Seite — beim Beginn der Kette — ein an Radium angereichertes Chlorid. Die Gesamtmenge der Substanz vermindert sich fortschreitend, und die verschiedenen Fraktionen werden um so kleiner, je aktiver sie werden. Man beginnt mit sechs Fraktionen, und die Aktivität des am Ende der Kette entfernten Chlorids beträgt nur 0,1 von derjenigen des Urans.

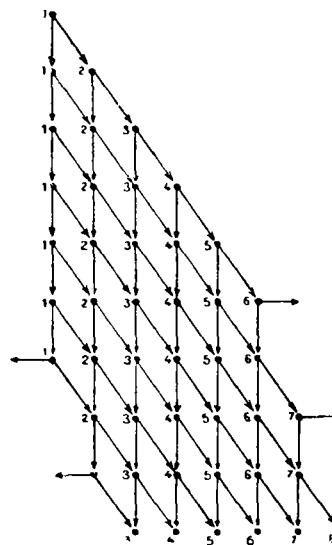
Das Schema einer solchen Fraktionierung ist in nebenstehender Figur wiedergegeben. Jeder Punkt bedeutet eine Krystallisation aus der Portion, deren Nummer an seiner Seite steht. Die beiden von einem Punkte ausgehenden Pfeile bedeuten die beiden Produkte — Krystalle und Mutterlauge, — die aus jeder Krystallisation resultieren, z. B. links Krystalle, rechts Mutterlauge. Wo zwei Pfeile in einem Punkte zusammentreffen, wird die Vereinigung der aus einer Portion abgeschiedenen Krystalle in der von der vorhergehenden Portion bereiteten Lösung angedeutet. Die nach außen gerichteten Pfeile zeigen an, daß letzte Produkte aus der Fraktionierung entfernt worden sind.

Hat man auf diese Weise einen großen Teil der inaktiven Substanz entfernt, und sind die Mengen infolgedessen kleiner geworden, so lohnt es sich nicht mehr, die Portionen bei so schwacher Aktivität auszuscheiden. Man entfernt dann die letzten Portionen in der Reihe und ersetzt sie zu oberst durch vorher angesammeltes aktives Chlorid, wodurch ein radiumreicheres Chlorid fällt als zuerst. So wird fortgefahrene, bis die Krystallisationen am Beginn der Reihe reines Radiumchlorid repräsentieren. Ist die Fraktionierung ganz vollkommen durchgeführt worden, so bleiben nur sehr geringe Mengen von Zwischenprodukten übrig.

Sind beim Fortschreiten der Fraktionierung die Substanzmengen in den einzelnen Fraktionen klein geworden, so wird die Scheidung durch Krystallisation weniger wirksam, weil die Lösungen zu schnell erkalten, und das Volumen der zu dekantierenden Mutterlaugen zu gering wird. Es ist dann vorteilhaft, dem Lösungswasser eine bestimmte Menge Salzsäure zuzusetzen, die man in dem Maße vermehrt, als die Fraktionierung fortschreitet. Dieser Zusatz wirkt vorteilhaft dadurch, daß er das Volumen der Lösung vermehrt, da die

Chloride in verdünnter Salzsäure schwerer löslich sind, als in reinem Wasser. Aber auch die Fraktionierung wird durchgreifender, der Unterschied zwischen den aus derselben Substanz stammenden Fraktionen wird ganz beträchtlich. Verwendet man einen starken Säurezusatz, so erhält man vorzügliche Scheidungen, und man kann die Fraktionen auf drei oder vier beschränken. Es ist daher von großem Vorteil, mit diesem Salzsäurezusatz so bald zu beginnen, als es die verringerte Substanzmenge ohne Unbequemlichkeit zuläßt.

Die aus sehr saurer Lösung ausgeschiedenen Krystalle sind nadelförmig, lang, sind beim Radiumchlorid wie beim Bariumchlorid von genau gleichem Aussehen und in beiden Fällen doppelbrechend. Die Krystalle des radiumhaltigen Bariumchlorids sind farblos; steigt aber der Radium-



gehalt bis zu einer gewissen Grenze, so nehmen sie nach einigen Stunden eine gelbe, ins Orange spielende Farbe an, manchmal auch eine schöne rosenrote Färbung. Diese Farbe verschwindet beim Auflösen. Die Krystalle des reinen Radiumchlorids färben sich nicht, oder wenigstens nicht so schnell, so daß die Färbung von der gleichzeitigen Gegenwart von Radium und Barium herzurühren scheint. Das Maximum der Färbung tritt bei einem bestimmten Gehalt an Radium ein, und man kann danach den Fortgang der Fraktionierung kontrollieren. Solange die aktivste Fraktion sich färbt, enthält sie noch eine beträchtliche Menge Barium; färbt sie sich nicht mehr, und beginnen die folgenden Fraktionen sich zu färben, so ist die erstere annähernd reines Radiumchlorid.

Mitunter habe ich Krystallisationen beobachtet, die aus sich färbenden und farblos bleibenden Krystallen bestanden. Man hätte sie möglicherweise durch Auslesen trennen können, aber das ist nicht versucht worden.

Gegen Ende der Fraktionierung steht die Aktivität der aufeinanderfolgenden Fraktionen nicht im gleichen Verhältnis, noch ist dies so regelmäßig wie zu Anfang, indessen wird hierdurch keine ernsthafte Störung im Gange des Fraktionierens verursacht.

Verarbeitet man einige Kilogramm der aus einer oder mehreren Formen 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 Bariumsalzes 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. Zutreffend habe ich jedoch die Fällung mit Alkohol angewandt, um Radiumchlorid, das wenig Bariumchlorid beigemengt 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 unangenehm 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 letzteren 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 Radiumsalzes 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 unterworfenen 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 Leder 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).