

ratur- und Feuchtigkeitsveränderungen. Bei trockenem Wetter brennen die kopflosen Streichhölzer ziemlich gut, bei nassem Wetter kann man vergebens versuchen, mit ihnen Feuer zu bekommen. Nach dem Trocknen brennen sie wieder gut. — Die Feuchtigkeitsannahme der Hölzchen versuchte man dadurch zu vermindern, daß man der Chloratlösung etwas Ammoniumoxalat zusetzte. Das entstandene feinkörnige Bariumoxalat setzte sich zwar an den Hölzchen fest, hatte aber nicht die gewünschte Wirkung. — Zweitens konnte man annehmen, daß eine dünne Paraffin- oder Lack-schicht die Hölzchen vielleicht gegen Feuchtigkeit schützen würde. An geschmolzenes Paraffin, welches in anderen Zündholzfabriken angewandt wird, war nicht zu denken, weil die Barytzündhölzer ein Erwärmen nicht vertragen. Man mußte also mit dem in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel, wie Benzin, Pentan, Hexan und Kohlenstofftetrachlorid gelösten Paraffin Versuche anstellen. Eine 20%ige Lösung hinterläßt eine zu dicke Paraffinschicht; auf diese Weise hergestellte Hölzchen werden nicht entzündet, auch wenn man die imprägnierten Enden noch nachher mit einer konz. Kaliumchloratlösung versieht. Das beste Resultat erzielt man mit 3 bis 6% Pentanlösungen, die Hölzchen brennen ziemlich gut, aber doch nicht derartig, daß man einen fabrikmäßigen Versuch machen könnte. — Von den verschiedenen Harzen kamen Schellack, Kolophonium, Benzoharz und Sandarack in alkoholischer Lösung zur Prüfung. Nach den Vorversuchen zu schließen, waren die lackierten Barytzündhölzer ziemlich beständig gegen die Feuchtigkeit, nur etwas schwer entzündbar. Ein weiterer Vorteil war, daß der üble Geruch durch das Harz eliminiert worden war. Da die kopflosen Zündhölzer sehr billig sein sollten, galt es, festzustellen, wie viel das Lackieren die Herstellungskosten verteuern würde. Zu diesem Zwecke wurde ein Blechkasten gemacht und auf dessen Boden ein mit der Lacklösung getränkter Filz gelegt. Mit diesem Filz wurde das 18 000 Hölzchen enthaltende Holzdrahtbündel in Berührung gebracht. Je nach der Länge der Berührungszeit, wurden von den Hölzchen 70—100 g der Lacklösung eingesogen. Weil 70 g Lacklösung zuviel war, wurden nur die mit Zündsalzlösung imprägnierten Spitzen mit der Lacklösung bestrichen. Aber auch dann forderte ein solches Bündel 30 g Lack, welche Menge noch zu groß war. Das Lackieren wie auch das Paraffinieren war also undurchführbar.

Der andere unangenehme Fehler bei den kopflosen Zündhölzern ist deren starkes Glühen nach dem Brennen. Um das zu vermindern, wurden die Hölzchen eine Minute in einer phosphorsauren Ammoniak enthaltenden 1%igen Lösung gekocht, getrocknet und erst nachher in die Zündsalzlösung eingetaucht. Sofort nach dem Trocknen brannten die Hölzchen gut und erloschen, ohne zu glühen. Aber nach zwei Tagen hatten sie schon viel an Entzündbarkeit verloren, und nach einer Woche brannten nur ca. 50%. Die Chloratlösung hatte nicht mehr genügend in die schon vorher imprägnierten Hölzchen eindringen können. Außerdem ist es nicht unmöglich, daß eine Doppelumsetzung zwischen dem phosphorsauren Ammoniak und Bariumchlorat sich vollzieht; dafür spricht auch dieser Umstand,

daß das Brennvermögen von innen nach außen vermindert wird, schließlich unterhält nur eine dünne Schicht auf dem Hölzchen das Brennen. — Von den vielen Versuchen mit Phosphorsäure und phosphorsaurem Ammoniak ist noch ein Versuch zu erwähnen, bei dem die Holzdrahtbündel zu drei Viertel in eine heiße, verd. phosphorsaure Lösung und sofort nachher ohne dazwischen zu trocknen 5—7 mm tief in die Zündsalzlösung eingetaucht wurden. In diesem Falle betrug die Tunkzeit drei Minuten. Auf diese Weise hergestellte „ohne Kopf“-Zündhölzer glimmten nicht nach, ein bedeutender Prozentsatz aber brannte überhaupt nicht. Die Hölzchen waren also auch in diesem Falle zu stark mit der Säure imprägniert. Als Resultat der vielen Experimente mußte bezeichnet werden, daß es eine komplizierte Sache war, die Barytzündhölzer an dem Nachglimmen zu verhindern, und daß die Frage des vollständigen Imprägnierens vorläufig noch nicht gelöst worden war.

Überall entzündbare kopflose Streichhölzer sind leicht darzustellen; die Spitzen der Hölzchen werden mit einem geeigneten klebstoffhaltigen Salzgemisch bestrichen, wobei der Spanning um die Holzdrahtbündel gebunden sein muß. Vor dem Trocknen wird der Spanning abgenommen, und die Hölzchen vorsichtig etwas auseinandergedrückt. Die Zündmasse wurde aus rotem Phosphor oder Antimonpentasulfid mit den gewöhnlichen Verdünnungsmitteln, wie Zinkweiß, Quarzmehl usw. bereitet. Antimonpentasulfid zeigte sich speziell als für Barythölzer geeignet. Phosphoresquisulfid und Sulfophosphit kann man, wenn auch nicht besonders vorteilhaft, anwenden. Das von R i e d e l in Berlin leverierte sog. „Dr. G a n s s c h e Zündsalzgemisch“ war vollständig ungeeignet. Weil die Hölzchen schon selbst Chlorate enthalten, ist es unnötig, zu der Zündmasse noch $KClO_3$ zu nehmen, wie es sonst üblich ist. — Wird statt Bariumchlorat Strontiumchlorat genommen, so erhält man mit roter Flamme brennende bengalische kopflose Zündhölzer.

Auch wenn die bisherigen Erfahrungen über die Fabrikation der kopflosen Sicherheitszündhölzer nicht günstig sind, und die hier beschriebenen Laboratoriums- und Fabrikversuche nicht positiv ausgefallen sind, ist es meiner Meinung nach gar nicht ausgeschlossen, daß bei systematischen Arbeiten noch die richtigen Arbeitsverfahren und Verbesserungchemikalien erfunden werden können.

[A. 209.]

Über die gebräuchlichen Apparate zur Bestimmung der Radioaktivität von Quellen.

Von Prof. F. HENRICH, Erlangen, und
Dr. F. GLASER, Wiesbaden.

(Eingeg. 18.11. 1911.)

Fontaktoskope und Fontaktometer.

In einer Reihe von Abhandlungen hat der eine von uns¹⁾ Untersuchungen über die Radioaktivität

¹⁾ Zusammenfassung s. Z. anorg. Chem. 65, 117ff. (1909).

der Wiesbadener Thermalquellen veröffentlicht. Die Stärke der Radioaktivität des Wassers wurde mit dem Fontaktoskope von Engler und Sieveking bestimmt. Dabei wird bekanntlich das Wasser zunächst in einer Blechkanne von 10 l Inhalt mit Luft geschüttelt, wobei der größte Teil der in Wasser gelösten Emanation in die Luft übergeht und dieselbe ionisiert. Nach dem Schütteln senkt man den Zerstreuungskörper (geschwärzter Metallcylinder von 5 cm Durchmesser und 10 cm Höhe), der mit einem Elektroskop in Verbindung steht, in die Kanne ein und bestimmt die Anzahl Volt, um welche die Blättchen des geladenen Elektroskops in einer gewissen Zeit zusammenfallen. Die Voltzahl, auf 1 Stunde und 1 l Wasser umgerechnet, dient als Maß für die Stärke der Radioaktivität. Auf einige Korrekturen für die induzierte Aktivität, den Normalverlust und die in dem Wasser gelöst gebliebene Emanation werden wir später zurückkommen.

Gegen die Brauchbarkeit des Fontaktoskops als genaues Meßinstrument sind verschiedene Einwendungen gemacht worden. Da der Zerstreuungskörper ein Volumen von rund 200 ccm hat, wird bei seinem Einsenken in die Kanne ein gleiches Volumen aktivierter Luft aus dem Meßraum verdrängt. Dann bleibt die Apparatur während der Zeit der Messung durch ein Loch von 1 cm Durchmesser oben offen. Durch Diffusion kann so aktivierte Luft aus dem Meßraum entweichen.

Neuerdings haben H. Maché und St. Meyer zur Messung der Radioaktivität von Quellen einen Apparat, das „Fontaktometer“, angegeben. Dasselbe beruht auf demselben Prinzip wie das Fontaktoskop, vermeidet aber die Diffusion der aktivierten Luft dadurch, daß sowohl Zerstreuungskörper als auch Elektroskop gegen äußere Luft abgeschlossen auf die Kanne aufgesetzt werden. Der Zerstreuungskörper ist erheblich kleiner als bei dem Fontaktoskop und sitzt mit dem Leitungsdraht verbunden mittels eines festschließenden Metallstopfens auf der 15 l fassenden Kanne. Während des Schüttelns des zu untersuchenden Wassers bleibt der Zerstreuungskörper in der Kanne und wird erst nach dem Aufsetzen des Elektroskops in die Höhe gezogen, so daß der Meßraum nicht mehr mit der Außenluft kommuniziert.

Da durch diese sinnreiche Einrichtung das Fontaktometer theoretisch zweifellos einwandfreier als das Fontaktoskop ist, so schien es uns von Interesse, zu untersuchen, ob die bisherigen Resultate durch die Neuarrangements an dem Fontaktometer wesentlich geändert werden.

Die Entnahme der Wasserproben geschah zu gleicher Zeit und unter den gleichen Verhältnissen. Da wo die Fassung der Quelle eine direkte Füllung der 1 l-Maßkolben nicht gestattete, wurde das Wasser mittels geeigneter Gefäße entnommen und in die Meßgefäße übergeführt. Die Wasserproben wurden in dem Laboratorium auf Zimmertemperatur abgekühlt und mittels Spritzflaschenkombination und Handgebläse unter Vermeidung jeglichen Durchperlens von Luft in die Kannen übergedrückt. Die Bestimmung der Radioaktivität wurde von uns beiden ebenfalls zu der gleichen Zeit ausgeführt.

Die Berechnung der Resultate geschah zunächst nach der üblichen Formel I:

$$i \cdot 10^3 = \frac{C}{1080} (A. W. - 1,1 A. J. - A. N.) 1,023 \text{ resp. } 1,016.$$

Hierbei bedeuten A. W., A. J., A. N. den gemessenen Voltabfall für die Aktivität des Wassers, für die induzierte Aktivität und den Normalverlust, während der Faktor 1,023 resp. 1,016 der Absorption der Emanation in 1 l Wasser für die 10 resp. 15 l fassenden Kannen Rechnung trägt. C bedeutet den Kapazitätsfaktor der Apparate. Von weiteren Korrekturen, welche sich auf die Absorption der Strahlen durch die Gefäßwände beziehen (Duane'sche Formel, Compt. rend. 140, 581) wurde hier abgesehen, weil sie für das Fontaktoskop nach Engler und Sieveking und das Fontaktometer nahezu gleich sind.

Streng genommen involviert aber auch die oben angegebene Formel einen Fehler, insofern als auch schon in der gemessenen induzierten Aktivität der Normalverlust enthalten ist, und durch Abzug von A. N. der letztere eigentlich doppelt berücksichtigt wird. Demnach müßte die Formel I umgeändert werden in Formel II:

$$i \cdot 10^3 = \frac{C}{1080} [A. W. - 1,1 (A. J. - A. N.) - A. N.] 1,023 \text{ resp. } 1,016.$$

Ist der Normalverlust sehr klein, und sind die Quellen stärker aktiv, so kommt der in der ersten Formel liegende Fehler wohl kaum in Betracht. Etwas anderes ist es, wenn die Aktivität des Wassers gering und der Normalverlust größer ist.

Unsere Versuche erstrecken sich auf folgende drei Quellen, welche verschieden stark aktiv sind und bereits früher von dem einen von uns untersucht wurden. Die der Formel II entsprechenden Werte haben wir in den unten stehenden Tabellen unter $i \cdot 10^3$ korrig. aufgenommen (siehe Tafel I).

Aus vorstehenden Tabellen ersieht man, daß das Fontaktoskop von Engler und Sieveking und das Fontaktometer von Maché und Meyer naheliegende Werte ergeben, speziell, wenn man die Formel II in Rechnung zieht. Die Differenzen dürften nicht von Belang sein, wenn man die Resultate folgender Bestimmungen betrachtet, die ein Bild von den Schwankungen der Radioaktivität des Wassers der Schützenhofquelle geben (siehe Tafel 2):

Die oben erwähnten Unzulänglichkeiten des Fontaktoskops bedingen somit keinen wesentlichen Fehler, vor allem findet Diffusion der aktivierten Luft während der Versuchszeit in merklichem Maße nicht statt.

Wir selbst ziehen das Fontaktoskop nach Engler und Sieveking dem Fontaktometer entschieden vor. Das Fontaktoskop ist zunächst billiger, handlicher und leichter zu transportieren als das Fontaktometer. Ein weiterer Nachteil des letzteren wird durch den Umstand bedingt, daß der Zerstreuungskörper von dem Wasser benetzt ist, und während des Versuches stets mehrmals Wassertropfen von ihm abfallen. Dadurch werden Zuckungen der Elektrometerblättchen verursacht, die störend sind. Schließlich ist naturgemäß der Normalverlust bei dem Fontaktometer auch bei neuen Apparaten stets größer als bei dem Fontaktoskop, ein Nachteil, der allerdings bei Anwendung der Formel II eliminiert wird.

Tafel I.

1. Schützenhofquelle, Parallelversuche:

Apparat	Untersucht von	Datum	A. W.	A. J.	A. N.	Kapa- zität	$i \cdot 10^3$	$i \cdot 10^3$ korr.
Fontaktoskop G. u. T.*)	Hch.	27./9. vorm.	613	67	22	13,7	6,7	7,0
Fontaktometer G. u. T.*)	Gl.	27./9. vorm.	817	91	60	10,5	6,5	7,1
Fontaktoskop Hch.	Hch.	29./9. nachm.	589	66	15	14,3	6,8	7,0
Fontaktometer G. u. T.	Gl.	29./9. nachm.	823	112	37	10,5	6,6	6,9
Fontaktoskop Hch.	Hch.	5./10. nachm.	594	70	19	14,3	6,7	7,0
Fontaktometer G. u. T.	Gl.	5./10. nachm.	770	68	35	10,5	6,5	6,9
Fontaktoskop G. u. T.	Gl.	27./9. nachm.	654	107	26	13,7	6,6	7,0
Fontaktometer G. u. T.	Hch.	27./9. nachm.	832	65	25	10,5	7,25	7,5
Fontaktoskop G. u. T.	Gl.	28./9. vorm.	635	55	38	13,7	7,0	7,5
Fontaktometer G. u. T.	Hch.	28./9. vorm.	880	71	46	10,5	7,5	8,0

2. Quelle des goldenen Rosses:

Fontaktoskop Hch.	Hch.	9./10.	950	139	28	14,3	10,4	10,8
Fontaktometer G. u. T.	Gl.	9./10.	1390	245	53	10,5	10,5	11,1
Fontaktoskop Hch.	Hch.	5./8.	896	90	12	14,3	10,6	10,8

3. Kleine Quelle der Wilhelmsheilanstalt:

Fontaktoskop Hch.	Hch.	11./10.	1720	161	11	14,3	20,7	20,9
Fontaktometer G. u. T.	Gl.	11./10.	2225	165	90	10,5	19,3	20,3

Tafel II.

		A. W.	A. J.	A. N.	$i \cdot 10^3$ korr.	
3./8.	Schützenhofquelle	671	92	23	7,7	Fontaktoskop
4./8.	"	620	67	20	7,4	"
27./9.	"	832	65	25	7,5	Fontaktometer
28./9. vorm.	"	880	71	46	8,0	"
28./9. nachm.	"	822	101	25	7,0	"
29./9.	"	589	66	15	7,0	Fontaktoskop
30./9.	"	569	69	10	6,7	"
6./10.	Quelle des goldenen Rosses	826	98	26	9,7	"
7./8.	Quelle des Badh. Goldener Brunnen	312	35	8	3,7	"
8./8.	" " " " "	331	41	31	3,9	"

*) Von der Firma Günther und Tegetmeyer, Braunschweig, entliehen.

Im Anschluß sei hier noch das Fontaktoskop von Löwenthal erwähnt, welches auf demselben Prinzip wie der Apparat von Engler und Sieveking beruht, aber eine nur 21 fassende Kanne besitzt und einen ganz kleinen Zerstreungskörper hat. Das Löwenthalsche Instrument ist vielfach zur Untersuchung radioaktiver Gase im Gebrauch, dürfte aber zur Prüfung von Quellen nicht zu empfehlen sein, weil es hier Werte ergibt, die erheblich zu niedrig sind. Da dasselbe keinen besonderen Hahn für das Wasser hat, mit welchem der Überdruck aus der Kanne nach dem Schütteln durch Abfließen des Wassers ausgeglichen werden kann, so findet beim Öffnen des Stopfens ein Verlust an aktiver Luft statt. Aber auch wenn dieser Überdruck durch Anbringen eines in das Wasser tauchenden und luftdicht durch den Stopfen führenden Übersteigrohres ausgeglichen wird, so fallen die Resultate doch erheblich zu niedrig aus.

Beispielsweise wurden so bei der Schützenhof-

quelle nachfolgend aufgeführte Werte erhalten. Die letzte Spalte enthält unter $i \cdot 10^3$ D. noch die Korrektur nach Duane für die Absorption der Strahlen durch die Gefäßwände.

Apparat	Datum	$i \cdot 10^3$	$i \cdot 10^3$ korr.	$i \cdot 10^3$ D
Fontaktoskop nach				
Engler u. Sieveking	30./9. vorm.	6,7	6,8	8,0
" "	30./9. nachm.	6,7	6,8	8,0
Fontaktoskop nach				
Löwenthal	30./9. vorm.	4,7	4,9	6,9
"	30./9. nachm.	4,5	4,5	6,4

Bei der Untersuchung der Kleinen Quelle der Wilhelmsheilanstalt hatte der eine von uns früher für die Radioaktivität den Wert $i \cdot 10^3 = 16$ gefunden. Es war von Interesse, festzustellen, warum jetzt ein so wesentlich höherer Wert von 20—21 Macheinheiten sich ergab. Die Ursache war eine kleine Änderung in der Fassung der Quelle, die inzwischen vorgenommen

worden war. Das ganze, nur schwach fließende Wasserchen steigt im Keller des Badhauses der Wilhelmsheilanstalt durch einen Schacht von etwa 40 qcm in die Höhe und fließt dann durch ein horizontal eingelegtes Rohr ab. Der Schacht ist durch eine schwere Steinplatte bedeckt, die ihn aber nicht hermetisch abschließt. Zur Zeit der früheren Untersuchungen war das Abflußröhrchen so eingesetzt, wie es Fig. 1 zeigt. Da kein hermetischer Verschuß vorlag, wurde mit dem Wasser

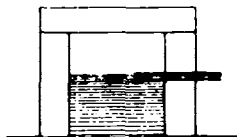


Fig. 1.

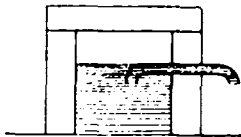


Fig. 2.

stets auch Luft durch das Abflußrohr gedrückt, die dem Wasser dabei einen Teil seiner Emanation entzog. Jetzt ist das Abflußrohr nach unten gebogen, wie es Fig. 2 zeigt; nunmehr kann mit dem Wasser keine Luft aus dem Rohre austreten, und darum behält das Wasser seine ganze Emanationsmenge. Bei dieser Quelle tritt auch kein Kohlensäure enthaltendes Gasgemisch mit dem Wasser aus, wie dies bei vielen anderen Quellen Wiesbadens der Fall ist, und dies ist wohl der Grund, warum ihre Aktivität so erheblich die der anderen Quellen übertrifft²⁾.

Der richtige Wert der Radioaktivität für die Quelle der Wilhelmsheilanstalt ist somit nach unseren neuen Resultaten 20—21 Macheinheiten.

Der Firma Günther und Tegetmeyer, die uns in liberaler Weise mehrere Instrumente lieh, danken wir auch an dieser Stelle bestens. [A. 203.]

Zur Analyse des Ferroumans. II.

Von W. TRAUTMANN.

(Eingeg. 29./11. 1911.)

Bei meiner ersten Veröffentlichung¹⁾ über die Analyse des Ferroumans ist mir ein Schreibfehler

²⁾ Vgl. auch A. Schmidt a. a. O.

¹⁾ Diese Z. 24, 61 (1911).

unterlaufen. Es muß heißen: Aluminium, welches noch als Verunreinigung der Legierung öfters vorkommt, ermittelt man durch Schmelzen des fein gepulverten Rückstandes (nicht Legierung) von der Ammoniumcarbonatfällung mit Natriumsuperoxyd usw.

Bei der Trennung des Eisens, Aluminiums vom Uran durch Ammoniumcarbonat kommt es vor, wie auch schon verschiedentlich erwähnt, daß trotz 24stündigen Stehenlassens noch Spuren in Lösung bleiben, die dann beim Kochen mit dem Uran fallen. Ich habe daher, um diesem Übelstand abzuweichen, die von Rose vorgeschlagene Trennung des Eisens vom Uran mittels Schwefelammonium bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat untersucht und fand, daß sie außerordentlich gute Resultate lieferte.

Ich verfuhr so, daß ich entweder die Legierung durch Königswasser in Lösung brachte oder durch Rösten (bei Gegenwart von viel SiC) und späterem Erwärmen mit Flußsäure und Schwefelsäure im Platintiegel (bis zum Schwefelsäurenebel) aufschloß.

In beiden Fällen wurde die verd., vollkommen oxydierte Lösung (0,5—1 g Legierung) in einen 500 ccm-Kolben gespült und mit festem Ammoniumcarbonat kalt stark übersättigt. Nun fügt man einen kleinen Überschuß von Schwefelammonium hinzu, schüttelt um, füllt zur Marke auf und filtriert einen aliquoten Teil ab (250 ccm).

Aus diesem Filtrat scheidet man durch anhaltendes Kochen das Uran quantitativ ab, gibt nötigenfalls einige Tropfen Ammoniak hinzu und filtriert nach dem Absitzen rasch ab oder man säuert nach Rose mit HNO₃ an und fällt nach dem Kochen das Uran mittels Ammoniak aus. Das Auswaschen geschieht durch verd. Ammoniumnitratlösung, sonst geht der Niederschlag etwas durchs Filter.

Oft kommt es vor, daß beim Lösen der Legierung in Königswasser schwarze glänzende Teilchen ungelöst bleiben, diese sind Siliciumcarbid, wovon man sich überzeugen kann, wenn man sie abfiltriert, in Platin verascht und langanhaltend röstet. Hierbei gehen sie in weißes SiO₂ über und sind mit Flußsäure quantitativ zu verjagen. Analyse in 6 Stunden ausführbar. [A. 212.]

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte

der Industrie und des Handels.

Vereinigte Staaten von Amerika. Von den 19 Quecksilber i. J. 1910 gewinnenden Bergwerken der Verein. Staaten waren 15 in Californien, 2 in Nevada und 2 in Texas gelegen. An Quecksilber wurden 20 601 Flaschen von je 75 Pfd. Gewicht gewonnen, deren Wert sich bei einem Durchschnittswert von 46,51 Doll. für die Flasche in San Francisco auf 958 153 Doll. berechnet. Die Gewinnung im Vorjahre stellte sich auf 21 075 Flaschen i. W. von 957 859 Doll. Eine gute Nachfrage nach Quecksilber wurde das ganze

Jahr 1910 hindurch verzeichnet. Die hauptsächlichste Verwendung findet das Metall für die Goldverhüttung, für die Herstellung von Knallquecksilber, physikalischen Instrumenten und Medicinalien. Der Gesamtverbrauch war i. J. 1910 in den Verein. Staaten etwas größer als die Gesamtzeugung; die Vorräte nahmen erheblich ab, und die Handelslage war allgemein gut. An Quecksilbererz wurden i. J. 1910 132 813 tons gewonnen und 123 562 tons verhüttet. In Californien wurden 115 306 tons (zu 907 kg) Erz verhüttet und daraus 15 825 Flaschen Quecksilber gewonnen; die Tonne Erz ergab 10,3 Pfd. Quecksilber. Ferner wurden aus altem Material noch