

tierischen Umwandlungen, in der eigentlichen Umsetzung der Nährstoffe und Zellstoffe dieselbe fast fundamentale Bedeutung besitzen, wie wir sie ihnen mit viel größerer Präzision und experimenteller Sicherheit im Ablauf der Verdauungsvorgänge vindizieren können.

Der Vollständigkeit halber sei noch mit wenigen Worten die Rolle erwähnt, welche die Fermente bei der Entgiftung körperfremder Substanzen im Organismus spielen. Die eigentlichen Stoffwechselprozesse dienen ständig ebensowohl den Zwecken der Entgiftung wie den anderen genannten Zwecken. Die Abbaustoffe sind durchaus nicht immer unschädlich für den Körper und müssen infolgedessen noch in bestimmter Art umgeformt werden, bevor sie definitiv entgiftet den Körper verlassen können. Und bei diesen Prozessen in der Zelle sind natürlich die Fermente ebensowohl beteiligt wie bei allen anderen Umsetzungen. Eine besondere Rolle spielen die Fermente nur dann, wenn blutfremde Stoffe in die Blutbahn hinein gelangen, wenn man also z. B. einem Tier fremdes Eiweiß injiziert. Dann treten Fermente in der Blutbahn auf, welche diese fremden Stoffe abbauen und zerstören. Diese Blutfermente bezeichnet Abderhalden als „Abwehrfermente“. Er hat mit ihrer Erforschung ein, wie es scheint, sehr interessantes und zukunftsreiches Gebiet angeschnitten. Denn es hat sich gezeigt, daß diese Fermente nicht nur dann auftreten, wenn man wirklich körperfremde Substanzen in die Blutbahn einführt, sondern auch dann, wenn körpereigenes Eiweiß unter Umständen in die Blutbahn gelangt, die von der Norm abweichen. Es ist zwar dann körpereigenes Eiweiß, aber blutfremdes Eiweiß, indem es nämlich das Eiweiß pathologisch veränderter Organe darstellt. Auch dann finden sich im Blute Abwehrfermente, welche diese blutfremden Eiweißstoffe resp. dem Eiweiß nahe stehende noch komplizierte Abbaustoffe weiter zerstören und dadurch entgiften. Solche Erscheinungen hat man bei bösartigen Geschwüsten beobachtet, aber auch z. B. bei Schwangerschaft, wenn Placentareiweiß oder dessen höhere Abbauprodukte in die Blutbahn gelangen; und auf dem Auftreten solcher Fermente beruht z. B. die Abderhaldensche Reaktion zur Erkennung der Schwangerschaft, die ja heute eine so große Rolle spielt. Wir haben in dem Auftreten dieser Fermente eine Regulation derselben Art zu erblicken, wie es normalerweise mit den Fermenten im Verdauungskanal steht, daß sie nämlich die Funktion haben, die eigentlichen Zellen des Organismus vor dem Zustrom fremder Substanzen mit der Blutbahn zu schützen, gleichgültig ob diese aus der Nahrung oder aus sonstiger künstlicher Zufuhr stammen, oder ob sich aus pathologischen Bildungen im Organismus selbst blutfremde Eiweißkörper in die Blutbahn hineindrängen. Unter allen Umständen müssen sie zerstört und damit die unveränderliche Einheitlichkeit der Körpersubstanz wiederhergestellt werden.

Gestatten Sie mir zum Schlusse, meine Herren, noch mit ganz wenigen Worten auf die Frage einzugehen, welche Bedeutung denn die Erkenntnis dieser Fermentwirkungen für Ihr Spezialfach, für die experimentelle Pharmakologie haben kann. Nun, meine Herren, es ist wohl ohne weiteres ersichtlich, daß wenn tatsächlich, wie ich versucht habe Ihnen zu zeigen, die Fermente in so vielen Vorgängen des tierischen Haushaltes, ebensowohl bei den Verdauungsvorgängen wie bei den intrazellulären Abbauvorgängen, die dominierende Rolle spielen, daß man dann auch die experimentell feststellbare Beeinflussung der Fermente durch Arzneistoffe nicht hintenan setzen kann. Wenn wir Stoffe finden können, die in spezifischer Weise gewisse Fermentwirkungen befördern, andere hemmen, so ist es ohne Zweifel ersichtlich, daß diese Arzneistoffe gerade durch diesen Mechanismus der Fermenthemmung oder -beschleunigung einen großen Einfluß auf den Umsatz in den tierischen Zellen und auf ihre Funktion haben können. Nun sind zwar eine sehr große Anzahl von Arbeiten ausgeführt worden, die bezeichnen, in vitro die Beeinflussung von fermentativen Vorgängen durch Arzneistoffe zu untersuchen, selbstverständlich gerade im Hinblick auf die pharmakologische Wirkung dieser Stoffe. Aber es muß doch gesagt werden, daß die allermeisten dieser Untersuchungen

mit einer unzureichenden Methode unternommen worden ist. Wir wissen heute viel besser als früher, wie außerordentlich empfindlich die Katalyse durch Fermente gegen alle möglichen Einflüsse des Milieus ist. Und so zeigt denn eine ganze Reihe dieser Arbeiten nur die Einflüsse der Veränderung des Milieus durch das zugeführte Arzneimittel, nicht aber spezifische Wirkungen der chemischen Konfiguration dieses Arzneimittels selbst. Insbesondere möchte ich Sie auf einen Punkt hinweisen, der erst durch die Arbeiten der letzten Jahre (Sörensen, L. Michaelis) zur Klarheit gediehen ist. Und das ist der außerordentlich große Einfluß der aktuellen Reaktion auf die Fermente, mit anderen Worten, der Konzentration an Wasserstoffionen. Finden wir also, daß irgend ein Arzneimittel eine ausgesprochene Wirkung auf ein Ferment hat, so ist es unerlässlich, sich in jedem einzelnen Falle durch direkte Messung mittels Gasketten davon zu überzeugen, ob nicht diese Wirkung des Arzneistoffes einfach die Wirkung einer Säure oder Base ist, welche die Wasserstoffionenkonzentration vom Optimum weg oder zum Optimum zu verschiebt. Es muß also dieses große und außerordentlich wichtige Gebiet der Beeinflussung der Fermentwirkung durch Arzneistoffe auf eine völlig neue und exakte Basis gestellt werden, sollen wirkliche Resultate dabei herauskommen, die für die Pharmakologie von direktem Nutzen sind.

Ein anderes Gebiet, das ebenfalls bisher mit großem Eifer und mit viel größerem Erfolge bearbeitet worden ist, ist die rein physiologische Frage, inwieweit denn Arzneistoffe auf die Sekretion und Bildung von Fermenten in der lebenden Zelle einen Einfluß haben. Hier handelt es sich außer um die Zuführung wirklicher Arzneistoffe ganz besonders auch um die Frage der Bedeutung der Produkte innerer Sekretion für die Bildung von Fermenten. Als Beispiel sei hier nur der Erzeugung der Pankreassekretion durch das Sekretin gedacht, jenen spezifischen Stoff der Darmschleimhaut, dessen Injektion in die Blutbahn eine lebhafte Sekretion der Bauchspeicheldrüse bewirkt. Aber auch auf diesem Gebiete sind noch unendlich viele Fragen zu lösen. So ist es z. B. durchaus nicht gesagt, daß die Anregung der Sekretion durch irgend ein Arzneimittel gleichzeitig mit der vermehrten Flüssigkeit, welche die Drüse produziert, auch eine wirkliche Vermehrung der Fermentmenge bewirkt. Denn der Fall ist häufig, daß mit der zunehmenden Menge des Saftes er ärmer an Fermenten wird, so daß die absolute Menge in der Zeiteinheit doch nicht größer wird als ohne Zuführung des Arzneistoffes. Bei allen Untersuchungen also über die Frage der Fermentsekretion muß auch immer in dem sezernierten Saft die Fermentwirkung quantitativ bestimmt werden, und auch hier unterliegt die Untersuchung denselben Fehlerquellen durch die Einwirkung des Milieus, wie wir es oben bei der Einwirkung der Arzneistoffe auf die Fermente berichtet haben. Sie sehen also aus diesen wenigen Worten, daß in der Untersuchung der Wirkung der Arzneistoffe auf Fermente noch ein weites Feld für die experimentelle pharmakologische Wirkung offen steht, dessen Urbarmachung auch für Ihre Spezialwissenschaft, die Beschaffung und Erprobung neuer, für die Ökonomie des kranken Organismus wertvoller Heilmittel von großer Bedeutung werden kann. [A. 196.]

Über die quantitative Bestimmung des Radiums nach der Emanationsmethode:¹⁾

Von ERICH EBLER, Heidelberg.

(Chemisches Laboratorium der Universität.)

(Eingeg. 8./10. 1918.)

Vor einiger Zeit beschrieb ich²⁾ eine Versuchsanordnung zur quantitativen Bestimmung des Radiums, die besonders

¹⁾ Diese Versuchsanordnung hat sich seit einer Reihe von Jahren für die exakte Radiumbestimmung in Lösungen bewährt. Da sie demnächst in dem Abschnitt: „Die radioaktiven Substanzen“, im „Chemikerkalender 1914“ beschrieben wird, sei sie hiermit zunächst der Zeitschriftenliteratur einverlebt.

²⁾ E. Ebler, Z. f. Elektrochem. 18, 532 (1912).

für die Untersuchung schwer aufschließbarer radiumarmer Materialien (Mineralien und Gesteine) geeignet ist. Das Verfahren beruht darauf, die Austreibung der Emanation im Schmelzfluß vorzunehmen und die ausgetriebene Emanation zwecks Messung des Sättigungsstromes mittels einer Quecksilberluftpumpe in ein Ionisierungsgefäß überzuführen. So empfehlenswert dieses Verfahren für die Radiumbestimmung in schwer aufschließbaren Substanzen ist, so wenig geeignet ist es für die vielfachen Radiumbestimmungen, die bei der Aufarbeitung und Anreicherung radiumhaltiger Erze und Rückstände notwendig sind, oder für die Radiumbestimmungen in größeren Mengen leicht löslicher Substanzen (z. B. den Radium-Bariumsalzfraktionen zur Kontrolle bei der fraktionierten Anreicherung). Es handelt sich dabei meistens um verhältnismäßig große Mengen saurer oder alkalischer Flüssigkeiten, und es wäre in jedem Falle sehr umständlich, aus diesen für die Schmelzflußmethode erst trockene feste Substanzen herzustellen. Auch die für die Untersuchung von Mineralquellen oft benutzten Universalapparate, die nach dem „Fontaktoskopprinzip“ konstruiert sind, lassen sich für diese chemischen Zwecke nicht benutzen; denn abgesehen von dem mehr äußerlichen Umstande, daß man es meistens mit so sauren Lösungen zu tun hat, die die metallenen Schüttelkannen der Fontaktoskope zerstören würden, darf die aus Lösungen ausgequirte oder ausgeschüttelte Emanation prinzipiell nicht unmittelbar in den Meßraum übergeführt werden, wenn Thorium und dessen Zerfallsprodukte vorhanden sind, weil die aus der kurzlebigen Thoriumemanation sich bildenden „aktiven Beschläge“ große Plusfehler in der Radiumbestimmung verursachen würden. Thorium und dessen Zerfallsprodukte hat man aber bei der Untersuchung von Erzen stets zu gewärtigen. Es kommt noch hinzu, daß die beim Arbeiten nach dem Fontaktoskopprinzip notwendige Berücksichtigung des Absorptionskoeffizienten bei der chemischen Aufarbeitung von Erzen schwer zu bewerkstelligen ist, weil es sich wohl stets um Lösungen handelt, deren chemische Zusammensetzung und deren Lösungsvermögen für Radiumemanation mithin nicht definiert ist! Die γ -Strahlenmethoden eignen sich für diese Zwecke auch nicht gut, weil diese Methoden ebenfalls die Abwesenheit von Thorium und dessen Zerfallsprodukten, und die Gegenwart einer erheblichen Radiummenge in großer Konzentration voraussetzen.

Für diese „chemischen Zwecke“ ist die Struttische³⁾ Methode der Radiumbestimmung die zweckmäßigste. Sie ist besonders geeignet zur Bestimmung von Radiummengen zwischen etwa 10^{-12} und 10^{-4} g und beruht auf der vollständigen Auskochung der Emanation aus den Flüssigkeiten unter verminderter Druck und nachheriger Überführung in eine Ionisierungskammer zwecks Messung des Sättigungsstromes. Wie alle „Emanationsmethoden“ beruht sie in letzter Linie auf der Bestimmung der mit der zu bestimmenden Radiummenge im Gleichgewichte befindlichen Emanationsmenge durch Messung deren Gesamtstrahlung einschließlich der Strahlung der mit der Emanation im Gleichgewichte befindlichen „aktiven Beschläge“ und Vergleichung mit der Strahlung einer Gleichgewichtsemanationsmenge, die unter denselben Bedingungen einer geeichten Standardradiumlösung entnommen wird.

Das Gleichgewicht zwischen Radium und Radiumemanation stellt sich in einer entemanierten Radiumlösung im geschlossenen Gefäße erst etwa innerhalb eines Monats ein, und der dann vorhandene Emanationsbetrag ist proportional der Radiummenge. Vor Ablauf eines Monates ist die angesammelte Emanationsmenge außerdem eine Funktion der Ansammlungszeit, und zwar ist:

$$Q_t = Q_0 \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})$$

worin Q_t die nach der Ansammlungszeit t vorhandene, Q_0 die im Gleichgewichte vorhandene Emanationsmenge und λ die Radioaktivitätskonstante der Radiumemanation $\lambda = 2,085 \times 10^{-6} \text{ sec.}^{-1} = 0,18 \text{ Tage}^{-1}$ bedeutet.

Hierach läßt sich jederzeit für eine beliebige Ansammlungszeit (t) der während dieser Zeit gebildete Prozentsatz (Q_t) von der im Gleichgewicht vorhandenen Emanationsmenge (Q_0) berechnen.

³⁾ Proc. Roy. Soc. 76, 89; 77, 472; 78, 150, 166.

Zur Ausrechnung bedient man sich zweckmäßig der „Erholungstabelle“ für Radiumemanation⁴⁾.

Zur Ausführung solcher Bestimmungen hat sich in der Praxis die im folgenden beschriebene Versuchsanordnung bewährt. (Figur I.)

Der Rundkolben a aus schwer angreifbarem Glas ist durch den Schliff b mit dem Rückflußkühler c verbunden, der durch den Schliff d mit der Glaskugel e in Verbindung steht. f_1 und f_2 sind Behälter für Quecksilber mit Ablaßhähnen zum Dichthalten der Schlitte während der Erholungszeit. In den Hals des Kolbens a ist das zweimal

rechteckig gebogene Glasrohr g mit Glashahn h eingeschmolzen, dessen Ende im Kolben bis fast auf den Kolbenboden, und dessen anderes Ende etwas tiefer reicht, derart, daß beim Festmachen des Apparates auf ein Stativ bei unter den Kolben a gestelltem Brenner sich unter das Ende des Glasrohrs g noch bequem ein Gefäß mit Flüssigkeit unterschieben läßt. Die Kugel e trägt die Capillarröhren k und l mit den Capillarhähnen m und n . Die Ansatzstelle o der Capillare l an die Kugel e liegt zweckmäßig nicht ganz genau diametral der Ansatzstelle der Capillare k gegenüber, weil sonst leicht Flüssigkeit in die Capillare l spritzt und dadurch in die Ionisierungskammer kommt, was streng vermieden werden muß. Der Kühler trägt an seinem oberen Ende den Hahn p .

Zur Ausführung einer Bestimmung gibt man die zu untersuchende Flüssigkeit (klare, saure Lösung) in den Kolben a , der dadurch etwa zur Hälfte gefüllt sein soll, und hält die Flüssigkeit unter stetem Durchleiten emanationsfreier und durch Watte filtrierter Luft durch eine beim Schliff d angebrachte Saugleitung (die Kugel e ist entfernt) etwa eine Viertel- bis eine halbe Stunde im Sieden. Dadurch wird alle Emanation ausgetrieben. Man schließt nun zuerst den Hahn h , gibt Quecksilber in den Napf f_1 , evakuirt den Apparat weiter und schließt nach eingetretenem Vakuum den Hahn p und notiert genau die Zeit als Zeitpunkt des „Entemanierens“.

Nun läßt man, je nach der vorhandenen Radiummenge und je nach der Empfindlichkeit der elektrischen Meßinstrumente den geschlossenen Apparat einen oder mehrere Tage ruhig stehen und die Emanation sich ansammeln. Zu deren Auffangung setzt man zunächst die Kugel e auf den Schliff d und füllt den Becher f_2 mit Quecksilber; alsdann evakuirt man bei geöffneten Hähnen m und n und immer noch geschlossenem Hahn p die Kugel e durch eine bei Rohr l angebrachte Vakuumleitung. Dann schließt man Hahn n , öffnet Hahn p und kocht nun in dem im Apparate befindlichen Vakuum die gelöste Emanation in den Lufräum, während man das Wasser im Kühler laufen läßt.

Um nun die im Lufräum des Kolbens und Kühlers verteilte Emanation ganz in die Kugel e zu bringen, bringt man unter das Ende des Rohres g eine warme gesättigte, völlig sulfatfreie⁵⁾ radium- und radiumemanationsfreie Kochsalzlösung (in der Radiumemanation so gut wie unlöslich ist), hört mit dem Kochen auf, öffnet vorsichtig den Hahn h und läßt so viel Flüssigkeit eintreten, bis dieselbe bis zur Bohrung des Hahnes m den Kolben und Kühler anfüllt. Diesen Zeitpunkt notiert man als Ende der Ansammlungszeit A. Nun läßt man das Sperrquecksilber aus dem

⁴⁾ L. Kollowrat, Le Radium 6, 193 (1909). „Chemikerkalender 1914“, II. Bd. (270). Tabelle B.

⁵⁾ Man bewahrt sich zweckmäßig eine größere Menge mit etwas Chlorbaryum versetzte Kochsalzlösung auf und gießt von einem sich etwa bildenden Baryumsulfatniederschlage ab.

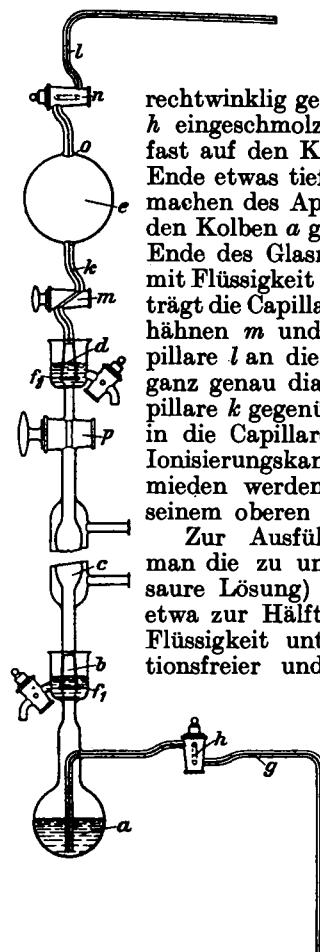


Fig. 1.

Becher J_2 heraus und nimmt die Kugel vom Schliff d fort.

Bisweilen (bei der Untersuchung von Sulfaten) ist es zweckmäßig, die Lösung der Substanz, das Auskochen und Überführen der Emanation mit konz. Schwefelsäure vorzunehmen.

Vor der nun folgenden Überführung der Emanation aus der Kugel e in eine Ionisierungskammer überläßt man die Emanation in der Kugel etwa 5 Minuten sich selbst. In dieser Zeit zerfallen etwa beigemischte Thoriumemanation und Aktiniumemanation bis auf unmeßbare kleine Beträge, während die verhältnismäßig langlebige Radiumemanation sich in ihrer Menge nicht bemerkbar vermindert.

Zur elektrometrischen Bestimmung der Emanationsmenge und Vergleich mit einer bekannten Emanationsmenge dient das Emanationselektrometer (Fig. 2.)

J ist eine zylindrische Kammer aus Messing; sie trägt die Klemmschraube K und die gut schließenden Hähne H_1 und H_2 .

In die obere Wandung ist mittels der Bernsteinisolation B_1 die stabförmige Elektrode Z elektrisch isoliert und vakuumdicht in die Kammer eingeführt. Das auf den Deckel der Kammer zwangsläufig aufsetzbare Elektrometer E (Exnerscher Typus in der Modifikation von Els t e r und G e i t e l, wie sie beim Englerschen Fontaktoskop verwendet werden, mit innerer Bernsteinisolation und Einrichtung zum parallaxenfreien Ablesen einer außen angebrachten Skala) wird durch die Feder F an den Blättchenträger K in Kontakt mit der Elektrode Z gebracht. In der Bernsteinisolation B_2 ist der Ladestift Z_1 verschiebbar, um das isolierte System zu laden. Beim Nichtgebrauche wird Elektrometer und Kammer getrennt aufbewahrt. Zum Gebrauch evakuiert man zunächst die Kammer (ohne aufgesetztes Elektrometer) und verbindet Hahn H_2 mit dem Ende der Capillare l (Fig. 1) durch einen möglichst kurzen dickwandigen Gummischlauch, während das an der Kugel e befindliche Rohr k mit dem Schliffteil d (Fig. 1) in eine warme, gesättigte, völlig sulfatfreie und emanationsfreie Kochsalzlösung eintaucht. Hähne m und n (Fig. 1) und H_1 und H_2 (Fig. 2) sind zunächst geschlossen. Dann öffnet man vorsichtig Hahn m und läßt die Kochsalzlösung in die Kugel e eintreten; dann erst öffnet man vorsichtig Hahn n (Fig. 1) und Hahn H_2 (Fig. 2) und läßt die Flüssigkeit bis an die Bohrung des Hahnes K_2 steigen, den man dann so zeitig schließt, daß kein Tropfen Flüssigkeit in die Kammer eintritt.

Nun überläßt man die Emanation in der Kammer 4 Stdn. sich selbst, während welcher Zeit sich die „aktiven Beschläge“ mit der Emanation ins Gleichgewicht setzen. Damit sich diese „aktiven Beschläge“ stets möglichst gleichartig absetzen (weil sonst infolge der Reichweite der α -Strahlen je nach dem Orte des Niederschlags im Innern der Kammer Schwankungen in den Meßresultaten eintreten können) ist es zweckmäßig, während dieser 4 Stunden die zentrale Elektrode auf ein hohes Potential positiv zu laden (Institut für Radiumforschung in Wien).

Nach Ablauf der 4 Stunden erst setzt man das Elektrometer auf die Ionisierungskammer auf und ermittelt in der üblichen Weise den Potentialabfall pro Zeiteinheit als relatives Maß für den Sättigungsstrom. Man versäume nicht, vor der Messung die Kammer an der Klemmschraube K zu erden und durch Einlassen emanationsfreier, durch Watte filtrierter, trockener Luft in die Kammer etwa $1/2$ Stunde vor der Messung Atmosphärendruck herzustellen. Vor jeder Messung ist zur Bestimmung des natürlichen Ionisationsgrades der Luft eine blinde Messung zu machen. Von Zeit zu Zeit mache man auch einen blinden Auskochversuch mit der Kochsalzlösung. Hähne und Schiffe werden mit Glyc erin geschmiert, weil darin Radiumemanation wenig löslich ist.

Unmittelbar nach jeder Messung sauge man durch die Ionisierungskammern emanationsfreie, durch Watte filtrierte, trockene Luft. Innerhalb einiger Stunden nach einer Messung ist die Ionisierungskammer für neue Messungen,

wegen der Intizierung durch die „aktiven Beschläge“ nicht zu gebrauchen. Das Elektrometer ist dagegen vor jeder Intizierung geschützt und stets verwendbar; man halte sich deshalb mehrere Ionisierungskammern zu einem Elektrometer. Die Eichung der Emanationselektrometer, d. h. der vom Elektrometer angegebenen Potentialabfälle pro Zeiteinheit auf absolute Mengen Radium bzw. damit im Gleichgewicht stehende Mengen Radiumemanation geschieht in derselben soeben beschriebenen Weise, indem man die Bestimmung mit einer Radiumlösung von bekanntem Gehalte ausführt. In Ermangelung einer Standardlösung von Radium-Bariumchlorid, kann man sich eine solche selbst aus unzersetztem Uranpecherz bereiten, indem man eine abgewogene, feinst gepulverte Probe dieses Erzes durch Behandeln mit Salpetersäure, Flüssigkohle und Salzsäure in Lösung bringt. Aus dem genau zu bestimmenden Urangehalt des Uranpecherzes läßt sich der Radiumgehalt ermitteln, denn in unzersetztem Uranpecherz verhält sich der Radiumgehalt zum Urangehalt:

$$\text{Ra : Ur} = 3,328 \times 10^{-7}$$

Handelt es sich um die Radiumbestimmung in kleinen Mengen gegebener Lösungen, so ist es oftmals einfacher, das Entemanieren und die Austreibung der wieder gebildeten Emanation durch Hindurchtreiben eines Luftstromes zu bewerkstelligen. Zu dem Ende bringt man die Lösungen in kleine Waschfläschchen der in Fig. 3 dargestellten Form. Zum Entemanieren saugt man mittels einer Luftpumpe einen emanationsfreien, durch Watte filtrierten Luftstrom etwa eine halbe Stunde lang durch die Lösung hindurch und schmilzt die Röhre bei a und b in feinen Spitzen zu. — Nach der gewünschten Erholungszeit verbindet man b mit einem möglichst kurzen, dickwandigen Gummischlauch unter Zwischenschaltung eines kleinen Spritzfängers mit der evakuierten Ionisierungskammer Fig. 2.

Man bricht alsdann unter dem Gummischlauch zuerst die angefeilte Spalte bei b ab, gibt etwas Vakuum, bricht dann die Spalte bei a ab und reguliert den durch die Lösung quirlenden, in die Ionisierungskammer eintretenden Luftstrom durch geeignete Stellung des Hahnes an der Ionisierungskammer so, daß er etwa 20–30 Minuten andauert. Dann ist alle Emanation in die Kammer eingetreten und, das Verfahren wird, wie oben beschrieben, fortgesetzt. Diese Art des Entemanierens ist besonders für immer wieder zu verwendende Standard-Radiumlösungen zu empfehlen; denn nach erfolgtem Übertragen der Emanation in die Ionisierungskammer können die Röhren bei a und b wieder abgeschmolzen werden, so daß die Standardlösung erhalten bleibt.

Mit derselben Apparatur läßt sich auch der Gehalt an Radiumemanation (Nitron) emanationshaltiger Wässer im absoluten Emanationsmaß („Curies“) bestimmen, indem man in der beschriebenen Weise die in dem zu untersuchenden Wasser gelöste Emanation auskocht und in die Ionisierungskammer überführt.

Ist man (wie wohl stets bei der Untersuchung von Quellen) nicht in der Lage, die Auskochung unmittelbar nach Entnahme des Quellwassers vorzunehmen, so entnimmt man unter möglichster Vermeidung von Emanationsverlusten (zweckmäßig mit einer Zweihahnpipette) eine bestimmte Menge Quellwasser und notiert genau den Zeitpunkt der Entnahme. In der dicht schließenden Pipette kann man das Wasser einige Zeit aufzubewahren und bestimmt später in der soeben beschriebenen Weise durch Auskochen den Emanationsgehalt zu einer bestimmten Zeit.

Mittels der Zersetzungsgleichung der Radiumemanation

$$N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

worin N_t die nach der Zeit t noch vorhandene Emanationsmenge, N_0 die zurzeit $t = 0$ (Zeit der Entnahme eines Wassers aus einer Quelle) vorhandene Emanationsmenge und λ die Geschwindigkeitskonstante der Radiumemanation ($\lambda = 2,085 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1} = 0,18 \text{ Tage}^{-1}$) ist, (zur be-

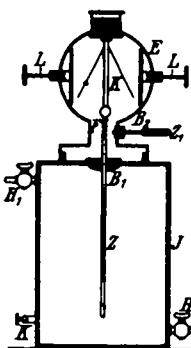


Fig. 2.

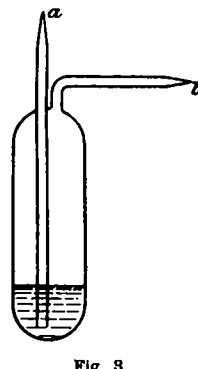


Fig. 3.

quemeren Ausrechnung bedient man sich zweckmäßig der Tabelle der Zersetzungsgeschwindigkeit der Radiumemanation⁶⁾) extrapoliert man alsdann den gefundenen Emanationsgehalt zur Zeit t auf die Zeit der Entnahme des Wassers aus der Quelle ($t = 0$).

Auch die für die Beurteilung der Radioaktivität von Mineralquellen sehr wichtige getrennte Bestimmung der Radiumemanation und des Radiums lässt sich mithin mit derselben Versuchsanordnung ausführen: Man bestimmt in der zuletzt beschriebenen Weise den Emanationsgehalt und ermittelt in einer größeren Menge eingedampften Wassers in der vorher beschriebenen Weise den Radiumgehalt. [A. 218.]

Schwefelsäuregehalt in Nitrocellulosen.

Von Militärchemiker Dr. Piest,
bei der Pulverfabrik bei Hanau.

(Eingeg. 20./9. 1913.)

Die Bestimmung von Schwefelsäure in Nitrocellulosen ist schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Man ist auch der Ansicht gewesen, daß die chemische Beständigkeit der Nitrocellulosen von dem Schwefelsäuregehalt abhängig ist. Aber bei den bisher auf Schwefelsäuregehalt untersuchten Nitrocellulosen ist nicht gleichzeitig auch ihre Stabilität festgestellt. Je weniger die Schießwollen gewaschen wurden, desto größer wurde ihr Schwefelsäuregehalt gefunden. Cross, Bevan und Jenkins (Ber. 1901, 2496) nehmen an, daß sich durch die Einwirkung der Mischsäure gemischte Salpetersäure-Schwefelsäureester bilden. Die Schwefelsäureestergruppen werden durch den Reinigungsprozeß mit siedendem Wasser hydrolysiert. Die Nitrocellulosen wurden 10—15 Stunden mit siedendem Wasser gewaschen, bis die Waschwässer von sauren Stoffen gänzlich frei waren. Das Waschwasser wurde alle 45 Minuten gewechselt. Sie fanden in der Nitrocellulose bis 4,6% und in der ursprünglichen Cellulose bis 6,2% gebundene Schwefelsäure.

Hake und Bell (Angew. Chem. 22, 1772 [1909]) nehmen gleichfalls gemischte Ester an. Sie fanden in den Nitrierungsprodukten immer gebundene Schwefelsäure. Sie haben aber auch die chemische Beständigkeit der untersuchten Nitrocellulosen nicht angegeben. Kullgreen (Z. Schieß- u. Sprengw. 1912, 89) fand in Nitrocellulose nach Abschluß des Kochens im Fabrikbetriebe auf 1 g Nitrocellulose 14,4 mg BaSO₄, das sind 0,5% SO₃. Er hat aber weder die Zeit des Kochens, noch die Stabilität der untersuchten Nitrocellulose aufgeführt. In anderen Proben fand er 0,9—1,0% SO₃. (Heermann (Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1912, 437) beobachtete, daß fast alle Nitrokunstseiden erhebliche Mengen gebundener Schwefelsäure enthalten. Kullgreen hat die Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure in Nitrocellulose geprüft.

1. 3—5 g Nitrocellulose mit warmer Alkalilösung versetzt; zur Trockne verdampft, geglüht, die 8fache Menge Soda zugefügt, mit Wasser aufgenommen und in der Lösung die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

2. 1—2 g Nitrocellulose werden mit 40 ccm Königswasser eingedampft, mit Wasser aufgenommen und die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

3. Nitrocellulose mit Natronlauge eingedampft, dann mit

⁶⁾ L. Kollowrat, Le Radium 6, 193 (1909). „Chemikerkalender 1914“ II. Bd. (270). Tabelle A.

Als quantitatives Maß für Radiumemanationsmengen und -konzentrationen dient die Angabe der Menge Radium (Element) in Grammen, mit der sich die zu bezeichnende Menge Radiumemanation im radioaktiven Gleichgewichte befindet. Man nennt die Einheit der Radiumemanationsmenge „1 Curie“ diejenige, die sich im Gleichgewichte mit 1 g Radium (Element) befindet. — 1 „Millieurie“ ist der tausendste, und 1 „Mikrocurie“ der millionste Teil dieser Menge. — 1 Curie Radiumemanation nimmt bei 0° und 760 mm Druck den Raum von 0,60 ccm ein.

Die Eichung der Ionisierungskammern auf absolute „Radiumemanationsmengen“ ist also dieselbe, wie oben für die Radiumbestimmung angegeben wurde.

Natriumsuperoxyd erhitzt, mit Wasser aufgenommen und die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

Kullgreen fand diese Methoden unzuverlässig.

4. Er gab zu der in einem kleinen Becherglase befindlichen Probe Nitrocellulose 10 ccm konz. Salzsäure, erhitzte 1/2 Stunde im Wasserbade, führte die Probe in ein größeres Porzellanschiffchen über, dampfte zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit einem Gemisch von Soda und Quarzkörnern gemischt und im Sauerstoffstrom verbrannt. Bei der Verbrennung wird der Schwefel in Sulfat übergeführt.

5. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wird Schießwolle in eine auf dem Wasserbade erwärmte 5%ige Kalilauge eingetragen. Da häufig Verputfung eintritt, wird vorsichtig verascht, die Asche mit Bromwasser oxydiert, mit Salzsäure aufgenommen und die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

Man hat in letzter Zeit in denitrierten Nitrokunstseiden Schwefelsäure gefunden. Bei der Herstellung dieser Seide ist es nicht erforderlich, die Nitrocellulose bis zur chemischen Beständigkeit zu waschen. Da die Denitrierung ferner mit Schwefelalkalien erfolgt, so ist es erklärlieh, daß in der Nitrokunstseide häufig Schwefelsäure gefunden wird, welche vielleicht in Form von leicht zersetlichen Celluloseschwefelsäureestern darin enthalten sein kann (Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1910, 227; 1911, 31). Nachstehend sind die Untersuchungsmethoden auf Schwefelsäuregehalt angegeben.

6. Die Nitroseide wird mit heißem Wasser ausgewaschen, mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) mehrmals gekocht und nochmals ausgewaschen. Im Waschwasser wird die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt (Kunststoffe 1912, 401, 428).

7. Wird Nitroseide 1 Stunde auf 135° erhitzt, so werden sämtliche Schwefelsäureverbindungen wasserlöslich. Die erhitzte Nitroseide wird mit verdünnter Salzsäure gekocht, filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und im Filtrat die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt (Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1912, 437).

Die Nitrokunstseiden enthalten 0,1—1,9% Schwefelsäure (SO₃).

Die Methoden 1—3 fand Kullgreen, wie schon oben bemerkt, unzuverlässig. Bei der Methode 5 wird das Material häufig durch Verputfung aus der Schale geschleudert. Bei Anwendung der Methoden 6 und 7 wurde in 20 Proben Schießwolle, keine Schwefelsäure gefunden.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure in Schießwolle habe ich folgende Methode angewandt:

8. 20 g Schießwolle werden mit 70 ccm konz. Salpetersäure, spez. Gew. 1,4, auf dem Dampfbade unter Zusatz von 1,0 g Kalisalpeter zersetzt; zur Trockne verdampft und vorsichtig geblüht, wobei keine Verputfung stattfindet. Es bildet sich K₂SO₄. Der Glührückstand wird in verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert und im Filtrat die Schwefelsäure mit Bariumchloridlösung gefällt.

Ich habe nach dieser Methode 24 Proben chemisch beständiger Schießwolle untersucht und in allen Proben Schwefelsäure gefunden, und zwar 0,017—0,06% Schwefelsäure (SO₃). Neben der Bestimmung der Schwefelsäure wurden die Proben auch auf chemische Beständigkeit geprüft nach folgenden Methoden:

a) Stickoxydabspaltungsmethode von Bergmann und Jüng (Angew. Chem. 17, 982 [1904]). 2 g Schießwolle 2 Stunden auf 132° erhitzt, die ermittelten Kubikzentimeter NO auf 1 g Schießwolle bezogen.

b) Die manometrische Methode von Obermüller (Kast, Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe 1909, 946). 1 g Schießwolle 2 Stunden auf 135° erhitzt. Viertelstündig und nach 2 Stunden wird der Druck in Millimetern abgelesen.

c) Warmlagerung von 10 g trockener Schießwolle bei 75°. Die Zeit, nach welcher rote Dämpfe auftreten, wird notiert.

Zur Prüfung auf chemische Beständigkeit hat man Schießwolle bei verschiedenen Temperaturen warm gelagert und den Zeitpunkt der Zersetzung der Schießwolle an dem Auftreten von roten Dämpfen, an der Farbenänderung von Reagenspapier oder an dem Gewichtsverlust erkannt. Bei allen diesen Methoden ist der Zeitpunkt des Eintritts der Zersetzung nicht sharp genug zu erkennen. Die Zersetzung