

zu bereiten, hatten eben erst orientierende Ergebnisse gezeigt, als dieser schreckliche Würger den großen Mann selber zu Boden warf.

Tritt aus solchen Beschenkungen unseres therapeutischen Schatzes schon der lebendige Anteil hervor, den Fischer am Gedeihen und Genesen seiner Mitmenschen nahm, so erfahren wir das fast leidenschaftliche Aufgehen in den großen wirtschaftlichen Fragen, die mit seiner Wissenschaft verknüpft erscheinen, wenn wir seine Betätigung bei der Gründung spezieller Forschungsinstitute, vor allem aber bei der Bewältigung der verantwortungsschweren, organisatorischen Aufgaben während der Kriegsnot unserer Rohstoffversorgung betrachten. Wer um die Errichtung, Zielsetzung und Wegrichtung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft weiß, die in Dablem gesonderte Forschungsstätten für Chemie und Physik schuf, wer Einblick genommen in Werden und Wirken des von dieser Gesellschaft ins Leben gerufenen Mülheimer Kohlenforschungsinstituts, eines Lieblingskindes Fischerscher Schöpfungslust, wer von der Ausführung und Planung ähnlichgearterter Stätten der Einzelerkundung, der Institute für Textil-, Eisen-, Faser- und Gerbstoffforschung Kenntnis genommen, dem wird immer wieder der Name Emil Fischer begegnet sein, als der des Erweckers und Organisators, des unbedingten Vertrauensmannes der chemischen wie der Schwerindustrie, des klugen Vermittlers zwischen Wissenschaft und Technik, zwischen Behörde und Großkapital — dieses allseitige Vertrauen in seine wissenschaftliche Kompetenz und seinen wirtschaftlichen Schaffsinn war es auch, das ihn während des Krieges wie selbstverständlich an die Spitze fast aller, zum Teil durch ihn ins Leben gerufenen Vereinigungen und Ausschüsse brachte, die der Sicherstellung unserer Versorgung mit Brennmaterial und Schießbedarf, wie der Ergänzung und Streckung unserer Nahrungsmittel ihr Bemühen zuwandten. Was hier der eine Mann vollbracht, wird unvergessen bleiben, wie vergeblich es im Hinblick auf den Enderfolg uns nun auch immer bedünken mag. Der deutschen Wissenschaft aber hat er ein stets lebendiges Vermächtnis hinterlassen in den großen Vereinen, die der chemischen Forschung, dem chemischen Unterricht und der chemischen Literatur geweiht, die Namen Fischer, Liebig und Baeyer tragen und durch die großzügige Mitwirkung der chemischen Industrie, aller Notlage unseres Vaterlandes zum Trotz, eine gesicherte Fortführung der ruhmvollen chemischen Tradition Deutschlands verbürgten.

So wächst das Bild eines deutschen Gelehrten aus fachwissenschaftlicher Konzentrierung und Höchstleistung heraus ins weit umspannende einer großen zivilisatorischen Persönlichkeit. Das Rheinland, das betriebsame, industrie- und gewerbefüllte, das rastlos schaffende und strebende ließ seinen bedeutendsten Sohn nicht in der Abgeschiedenheit eines versponnenen Gelehrtenstaats, sondern hielt ihn mit klammernden Organen an das Leben gefesselt und ließ sein Blut im Rhythmus großer wirtschaftlicher Bewegtheiten kreisen. Der scharfe Blick für Wirklichkeit und Möglichkeit, Wichtigkeit und Tragweite, das sichere Gefühl für sachliche Zusammenhänge und persönliche Werte, jene Eigenschaften, die seinen Vater im Wirtschaftsleben so hoch emporgetragen, hatten auch ihn, in der edlen Umfriedung seiner akademischen Forscherbetätigung nicht verlassen, vielmehr zu dem Gelingen seiner Pionierleistung in reichem Ausmaße beigetragen. Wer ihm gegenüberstand im Laboratorium oder Hörsaal, dem Mann mit dem lebhaften Auge, dem schnellen Denkvermögen und der untrüglichen Erinnerungsgabe, der gewandten Handlung und scharfen Beobachtung, wer seine Vorträge hörte, seine Veröffentlichungen las, diese Kunstwerke des Aufbaues, der Zusammenfassung und Einordnung, die zugleich kühn und gemäßigt, bescheiden und selbstbewußt, phantasiebeflügelt und kritikgeprägt anmuteten, der hatte den Eindruck einer im wunderbaren Maßstab entwickelten Intelligenz, die nur im Witzen ins Beteutende und Breite ihren angemessenen Ausdruck finden konnte. Wie er sich nie in zusammenhanglosen Einzelfragen verlor, nie in unfruchtbarem Spezialistentum verirrte, so sah er seinen ganzen Forscherberuf, seine ganze Erdensendung der Aufgabe verpflichtet, die Menschen durch der Erkenntnis Land zu den Höhen zu führen, die in fruchtbare Gefilde und weite Gelände glücklicher Siedelung den Blick erschließen.

Aus neidischem und verkleinerndem Gemüt hat man den Ruhm Emil Fischers durch sein Glück zu erklären getrachtet, daß ihm zuerst zu Baeyer, den hervorragendsten Lehrer und Förderer, in einem Auge blicke führte, da dies ein Sondergebiet, die organische Chemie, dem höchsten Erreichen entgegen reitte; das dann den 22-jährigen das Phenylhydrazin entdecken ließ, ohne dessen Hilfe ihm wohl schwerlich die Einführung des Zuckergebietes so schnell gelückt wäre; das ihm endlich auf der Höhe seiner Schaffenskraft die Nachfolge Hofmanns zuspieldete, für die noch kurz zuvor der wenig ältere Viktor Meyer in Aussicht genommen war. All dies ist äußerlich und belanglos. Wäre Emil Fischer nicht schon in Straßburg dem großen Baeyer begegnet, so hätte er ihn anderswo gefunden. Das

Phenylhydrazin, mit erstaunlichem Talent und Zielbewußtsein dargestellt, ist eben in seiner Hand zu dem wunderbaren Werkzeuge experimenteller Festlegung geworden; und wäre der Berliner Lehrstuhl nicht frei geworden, so hätte er — denn der Meister schafft die Werkstatt — auch aus Würzburg ein Zentrum des wissenschaftlichen chemischen Lebens gemacht, wie es einst Liebig in dem provinziellen Giessen vollbracht hatte.

Gewiß besaß der Forscher Emil Fischer eine starke Affinität zum Glück, das aber nicht losgelöst von seinem Wesen, sondern ihm tief eingewurzelt erscheint. Seine Bewunderung für den Erfolg, die man zuweilen an ihm beanstandet hat, beruhte auf dem mehr gefühlten, als logisch klar gelegten Prinzip, daß der Fortuna Schiff nur denjenigen aufnimmt, der in Charakter und Geist solchen Geschickes würdig ist. Darum stimmten ihn die Leerausgehenden, so fein ihre Einzelbegabung immer sein möchte, zu offensichtlichem Mißtrauen, wenn nicht gar deutlicher Ablehnung, denn etwas Wesentliches mußte ihrer Persönlichkeit versagt sein; darum wandte er sich während unseres militärischen Niederganges voll Enttäuschung und Vorwurf von Deutschlands Fürsten, Politikern und Feldherrn ab, denn, wer den Krieg begann und verlor, durfte ihn nicht beginnen und verdiente ihn zu verlieren; deshalb sehen wir ihn aber auch selber noch bis zum Rande des Grabs, von ruhiger Zuversicht auf sein eigenes Gelingen erfüllt.

Da wirkt es denn wie bitterste tragische Ironie, daß diesem Forscher glücklichsten Vollbringens in rein menschlichem Belange kein Stern geleuchtet hat. Als nie verstummendes und zuweilen schreckhaft emporgehendes Motiv zieht durch sein Leben die Krankheit, die, in den Begleitern seiner Forschung, insonderheit dem Phenylhydrazin, heimtückische Helfer fand. Zwei schwere Lungenentzündungen warfen ihn im Alter nieder, und unter Fieberqualen klang sein Leben aus. Schmerzlicher aber noch waren die Schatten, die sich auf seine Seele legten: die Gattin, lieblich blühend, wurde nach kurzem Eheglück hinweggerafft, von den drei hochbegabten Söhnen mußte er während des Krieges zwei dahingeben, und sein geliebtes Vaterland lag zertrümert am Boden, die Wissenschaft, für die er gelebt, schien gelähmt und verarmt, als er zum letzten Schlummer die Augen schloß. Und als hätten nicht nur er selbst und die nächsten Anverwandten, sondern seine ganze Sippe für seinen Ruhm und sein Forse erglück den neidischen Göttern sich opfern müssen, berührt es uns, wenn wir erfahren, daß in Flammersheim, in Euskirchen und dem ganzen rheinischen Umkreise keiner seines Geschlechtes, das dort jahrhundertlang in bestem Gedeihen gehaust, zur Stunde mehr verblieben ist.

Aber sein Bild und sein Vermächtnis sollen uns Rheinländern nicht verloren gehen. Wie er unter Ruhm und Ehrung immer einfach natürlich und anspruchslos geblieben, wie er in Mundart und Umgangssform den Gewohnheiten seiner Heimat nicht untreu wurde und ihrem Humor, ihrer vorurteilslosen Lebensauffassung stets zugänglich erschien, so hat er im unverzagten und erfolgewissen Ringen, im standhaften Dulden und Überwinden, im rückhaltlosen Sicheinsetzen für das Lebens große Forderung unseres Stammes bestes Charaktergut in edlem Glanze leuchten lassen.

Er liebte die Erde, nicht um ihrer leichten Genüsse und vergänglichen Freuden willen — denn nur das Glück des Schenkenden war ihm vertraut —, aber er liebte sie, weil sie ihm in all ihrer Wandelbarkeit, Fragwürdigkeit und Schmerzverbundenheit als die große Aufgabe erschien, die zu bewältigen uns Sterblichen als ewig fortwährendes und uns erhöhendes Ziel gestellt ist.

[A. 293.]

## Die Gewinnung radioaktiver Substanzen.

Von C. ULRICH, Wien.

(Fortsetzung von Seite 42.)

### Radium.

Das wichtigste Problem der Radiumgewinnung ist die ursprüngliche Überführung des Radiumhaltes der Erze in eine Lösung. Die Schwierigkeiten, welche diese Aufgabe bereitet, hängen von der Verbindungsform ab, in welcher das Radium im Ausgangsmaterial enthalten ist, und von der Zusammensetzung derselben.

Wo die Auflösung schon bei der ersten Einwirkung von Säure auf das Erz erreicht werden kann, wie es bei den Carnotiten der Fall ist, wird der Weg bis zur Darstellung des Radiums bedeutend abgekürzt, da man durch eine einfache auszuführende Bariumsulfatfällung schon zu jenen Konzentraten gelangt, welche in der Technik der Radiumgewinnung unter der Bezeichnung „Radiumsulfat“ immer wiederkehren und eine zwischen Erz und fertigem Präparat liegende Etappe darstellen, welche man von Erzen vom Typus des St. Joachimstaler Uranpech-erzes ausgehend, erst nach einer Reihe vorbereitender Prozesse erreichen kann. Die nach der Uranextraktion verbleibenden Rückstände, das

Ausgangsmaterial für die Radiumgewinnung haben folgende durchschnittliche Zusammensetzung:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 27\%$ ;  $\text{PbO} = 10\%$ ;  $(\text{ZnO MnO}, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CuO NiO Ag}_2\text{O}) = 2,5\%$ ;  $\text{BaO} = 0,3\%$ ;  $\text{CaO} = 9,0\%$ ;  $\text{SiO}_2 = 34\%$ ;  $\text{SO}_3 = 16\%$ ; seltene Erden =  $1,5\%$ ;  $\text{Ra} = 4,3 \times 10^{-5}\%$ .

Dieses Produkt unterscheidet sich demnach sehr wesentlich von den sogenannten Rohsulfaten, welche in der Hauptsache aus den Sulfaten der alkalischen Erden, besonders des Bariums bestehen, und es ist deshalb nicht möglich, Methoden zur Aufarbeitung von Rohsulfaten mit gleichem Erfolg auf Rückstände anzuwenden. Es ist aber auch verschieden von den Rückständen, welche bei der Behandlung anderer Radiumminerale mit Schwefelsäure erhalten werden, auch solcher, bei denen ähnlich wie beim Uranpecker eine unmittelbare Auflösung des Radiums zugleich mit dem Uran ebenfalls nicht ausgeführt werden kann. E. Ebler und W. Bender<sup>9)</sup> teilen die Zusammensetzung sulfatischer Rückstände aus Chalkolith mit, sie geben an:  $\text{BaSO}_4 = 37,1\%$ ;  $\text{SiO}_2 = 21,8\%$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 23,9\%$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5 = 1,3\%$ ;  $\text{Ra} = 2,73 \times 10^{-8}\%$ ; neben Fe, Al, Ca. Solche Ungleichheiten in den Hauptsubstanzen tragen verschiedener mineralischer Rückstände lassen erkennen, daß man kaum eine Universalmethode ausfindig machen kann, sondern daß die Praxis differenzieren und abwägen muß, um sich für das Passendste zu entscheiden.

Alle bekannt gewordenen Methoden liegen zwischen den zwei Idealfällen, entweder die Trennung des in Hunderttausendsteln von Prozenten im Rohmaterial enthaltenen Radiums von der Hauptmenge durch ein spezifisches Lösungsmittel zu erzielen, während die Hauptmenge ungelöst bleibt oder andererseits die Hauptmenge des Materials wegzulösen unter Zurücklassung des Radiums.

Was den erstgenannten Fall betrifft, so hätte er in ungefährer Annäherung bei Verwendung von ganz konzentrierter Schwefelsäure, der einzigen in Betracht kommenden Flüssigkeit, dann seine Verwirklichung finden können, wenn sich das Radiumsulfat der Rückstände analog einem gefälltem Bariumsulfat verhalten würde. Das trifft jedoch nicht zu. Auf das Verhalten von Bariumsulfat und Bleisulfat zu Lösungen von Urannitrat wurde schon in einer Fußnote Bezug genommen. Es sollen deshalb auch die Resultate von Versuchen mitgeteilt werden, welche die Wirkung dieses Körpers als Lösungsmittel für Radiumsulfat in den Erzlaugrückständen selbst festzustellen hatten. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: 10 g Erzlaugrückstände mit  $3,39 \times 10^{-7}$  Radium für 1 g wurden mit 150 ccm einer Nitratlösung von 9%  $\text{U}_3\text{O}_8$  eine Stunde lang gekocht. Die Menge Urans der Lösung steht zum Radium in den Rückständen ungefähr in dem Verhältnis, in welchem diese beiden Körper im Erze zusammen vorkommen; nach Absitzen wurde die Flüssigkeit abfiltriert, auf die Rückstände eine gleiche Menge Uranlösung gegeben und abermals gekocht. Derselbe Vorgang ein drittes Mal wiederholt liefert drei Uranylösungen von im Verhältnis 1:10:30 steigendem Radiumgehalt; der Rückstand enthält nur noch 38% des ursprünglich vorhandenen Radiums, war aber auch auf 60% seines Gewichtes verringert. Es kann deshalb wohl von einer Wirkung, aber nicht von einer spezifischen Wirkung gesprochen werden. Die Steigerung des Radiumgehaltes in den drei aufeinanderfolgenden Lösungen hängt wohl mit einer fortschreitenden Aufschließung beim Kochen und einer in demselben Sinn verlaufenden Auflösung adsorbierender Sulfate zusammen.

Bekanntlich gibt es gegenwärtig nur zwei Wege um den unlöslichen Sulfatkomplex in radiumhaltigen Rückständen in Lösung zu bringen: der eine führt über das Carbonat, der andere über das Sulfid oder die Verwendung von Soda oder von Reduktionsmitteln.

Die Einwirkung dieser Chemikalien ist um so vollständiger, je weniger die Sulfatpartikel mit mineralischen Bestandteilen umhüllt sind, d. h. je mehr sie „aufgeschlossen“ sind. Bei Verwendung von schmelzender Soda in mehrfachem Überschuß ist wegen der aufschließenden Wirkung derselben die Umwandlung der radiumhaltigen Sulfate in Carbonate ziemlich vollständig; wenn dieses Verfahren nicht eingeführt wurde, so liegt dies nur in technischen Gründen. Das Schmelzprodukt im Tiegel oder im Muffelofen gewonnen, bildet kompakte Massen, die beim Auslaugen auch bei Verwendung von heißem Wasser nur sehr schwer und mit mechanischer Nachhilfe zerfallen; eine trockene Vermahlung des Schmelzproduktes vor dem Auslaugen mit Wasser, ebenso eine Vermahlung in einer Naßkugelmühle wird wegen der Neigung der Teilchen der Schmelze, Kristallwasser aufzunehmen und zu größeren Aggregaten zusammenzubacken, beständigen Unterbrechungen ausgesetzt. Es ist einfacher, nach dem Vorschlag von M. Curie und Debierne zur Umsetzung der Sulfate kochende Soda-Lösung zu verwenden, wenn auch der damit erzielte Grad der Umsetzung nicht so vollständig und eventuell das Kochen zu wiederholen ist. Diesem Prozeß muß jedoch eine aufschließende Vorbehandlung

des Materials vorausgehen, welche seiner Beschaffenheit angepaßt ist. Bei der in St. Joachimsthal gebräuchlichen Art der Uranextraktion wird ein Teil der verwendeten Schwefelsäure in Form von neutralen und basischen Verbindungen in den Rückständen zurückgehalten, deren  $\text{SO}_3$ -Gehalt bis 15% beträgt. Seine Verminderung wird besonders für die nachfolgende Umwandlung in Carbonate vorteilhaft sein. Es werden zu diesem Zweck Ätzalkalien, und zwar 50% vom Rückstandsgewicht aufgewendet, welche in 15%iger kochender Lösung zur Verwendung kommen. Die Ätzlauge nimmt vorhandenes Bleisulfat auf, im ganzen mehr als 90% der vorhandenen Schwefelsäure, sowie Kieselsäure, während in den Rückständen an Stelle basischer Sulfate Hydroxyde zurückbleiben. Nach Abtrennen der Ätzaltronkochlauge und kurzem Auswaschen kann man aus den Rückständen mit verdünnter roher Salzsäure in der Wärme noch reichlich praktisch radiumfreie Substanz in Lösung bringen, und zwar durch die alkalische und salzaure Vorbehandlung zusammen bei 40% vom Gewicht der Rückstände. Was die Verteilung der radioaktiven Produkte betrifft, so enthält die Ätzaltronlauge Radioblei, dessen Gewinnung jedoch nicht empfehlenswert ist, weil beim Abscheiden desselben auch Kieselsäure mitfällt. Der Rohsalzsäureauszug hingegen kann als Rohmaterial für Polonium, Aktinium und Ionium herangezogen werden und für Blei, welches sich aus der heiß abgezogenen Flüssigkeit als Chlorblei nadelartig abscheidet. Der Gehalt dieser Lösung an seltenen Erden ist durch das Absorptionsspektrum des Didyms leicht festzustellen.

Man könnte gegen die Vorbehandlung mit Ätzalkalien, welche in ihrer Wirkung ganz entsprechend ist, den Kostenpunkt einwenden; es ist aber zu bemerken, daß bei einem so radiumreichen Material und der Einfachheit der Ausführung der Prozesse diese Kosten, wie aus der Schlussbemerkung hervorgehen wird, nicht ins Gewicht fallen.

Ein Aufschlußverfahren, welches den Vorzug der Verwendung billiger Materialien besitzt und deshalb in erster Linie für radiumarme Erze mit einem Radiumgehalt von  $10^{-7}$  bis  $10^{-6}\%$  bestimmt ist, welche in großem Überschusse mit Silikatgesteinen vermengt sind, wurde von E. Ebler<sup>9)</sup> angegeben. Das Verfahren besteht darin, daß ein Gewichtsteil feinst gepulverten Materials (autunithaltiger Quarzporphyr oder carnotithaltiger Sandstein) mit einem Gewichtsteil Chlormalz oder Chlornatrium und  $2\frac{1}{2}$ —5 Gewichtsteile gepulvertem Kalkstein innig gemischt und die Mischung 2—3 Stunden auf Rotglut erhitzt wird. Nach dem Erkalten wird die gepulverte Masse mit oder ohne Zusatz von Chlorbarium mehrmals mit Wasser eventuell unter Zusatz von Soda und  $\frac{1}{1000}$  Natriumsulfat ausgekocht, danach mit schwefelhaltiger Salzsäure ausgezogen, und der dann verbleibende Rückstand wieder mit Wasser gewaschen. Dabei soll der größte Teil der das Radium begleitenden Stoffe entfernt werden. Zur Beurteilung dieses Verfahrens wäre anzuführen, daß es für Erze bestimmt ist, welche so arm an Radium sind, daß die Rentabilität ihrer Verarbeitung an die Ausnutzung des Vorzuges geknüpft ist, das Radium bei Einwirkung von Säuren unmittelbar in Lösung zu geben. Wenn bei dieser Extraktion die großen Mengen tauben Begleitgesteines einen größeren Aufwand an Säure zur Netzung bedingen, so wird der vermehrte Aufwand nicht erspart durch das patentierte Verfahren, nach welchem die Masse des Gesteines noch durch Zusatz von Kalkstein auf das 6fache vermehrt worden ist, welche Mengen auch erst durch Säuren wieder entfernt werden müssen.

Zur Kennzeichnung des Carbonatverfahrens mit Verwendung kochender kohlensaurer Alkalien soll erwähnt werden, daß gegen dasselbe die Unvollständigkeit des Umsatzes, der eine mehrmalige Wiederholung erfordert, sowie die lange Dauer des sich anschließenden Waschprozesses zur Entfernung der schwefelsauren Alkalien angeführt wird unter Hinweis auf eine veröffentlichte Beschreibung<sup>10)</sup>. Was den Zeit- und Materialaufwand betrifft, so sei zur Orientierung bemerkt, daß ein einzelner Kochprozeß samt Trennung der Kochlauge kaum einen Tag in Anspruch nimmt, und daß der Aufwand an Soda die Hälfte des Rückstandsgewichtes beträgt. Beim Einwand gegen die lange Dauer des Auswaschens wird übersehen, daß der Nachteil nicht grundsätzlich, sondern nur der l. c. gegebenen mangelhaften Ausführungsform anhaftet.

Die Umsetzung des Sulfatkomplexes in Carbonate kann auch nach einem Verfahren erfolgen, bei welchem die Soda in fester Form und bei der Temperatur der Rotglut zur Reaktion gebracht wird, jedoch die Mengenverhältnisse derart gewählt werden, daß es nicht zur Bildung einer eigentlichen Schmelze kommt<sup>11)</sup>). Im Gegensatz zur üblichen Art des Aufschließens von Sulfaten mit Soda in mehrfachem Überschusse, dessen Ergebnis eine nach dem Erkalten kompakte und schwer zu verarbeitende Schmelze ist, wird beim trockenen Aufschluß das

<sup>9)</sup> Patentschrift Nr. 296132. Kl. 12 m. Gruppe 9.

<sup>10)</sup> L. Haitinger und C. Ulrich, Wien. Ber. 117, 619 [1908].

<sup>11)</sup> C. Ulrich, Ö. P. 69093.

gepulverte radioaktive Material je nach seinem Gehalt an Sulfatrest mit maximal hundert Gewichtsprozenten Soda vermischt und zur Rotglut erhitzt. Die schmelzende Soda wird dann von den einzelnen Partikeln des aufzuschließenden Materials vollständig aufgesaugt, um im Innern der Partikel aufzuschließen zu wirken. Sobald beim Erhitzen des Gemenges die Schmelztemperatur der Soda erreicht ist, macht sich ein vorübergehendes Zusammenbacken der Masse bemerkbar, das bei mechanischer Einwirkung und fortgesetztem Erhitzen leicht zu beseitigen ist und im weiteren Verlauf des Prozesses nicht mehr auftritt. Es bleibt vielmehr der trockenpulverige Habitus vollständig erhalten, und dieser Umstand stellt einen grundsätzlichen Vorteil dieses Verfahrens dar. Nach 30 Minuten langem Erhitzen zur Rotglut ist der Aufschluß beendet und die Umsetzung der Sulfate ist ebenso weitgehend als sie durch eine dreifache Wiederholung des Kochprozesses erreicht werden kann. Infolge der großen Oberfläche der getrennt gebliebenen Teilchen erfolgt die Lösung der Hauptmenge der Alkalisalze sehr rasch. Aus den schwefelsäurefrei gewaschenen carbonathaltigen Rückständen wird das Radium auf gleiche Weise wie beim Kochverfahren durch chemisch reine Salzsäure in Lösung gebracht, und die radiumhaltigen Lösungen werden in gleicher Weise weiterverarbeitet. Sie enthalten beim Kochverfahren 15%, beim trockenen Aufschluß ungefähr 30% von den festen Erzbestandteilen, darunter das gesamte Barium des Erzes.

Über die Reduktion der Sulfate radiumhaltiger Materialien zu säurelöslichen Sulfiden liegen Untersuchungen vor, welche unter Verwendung verschiedener fester Reduktionsmittel angestellt worden sind<sup>13)</sup>. Zur Charakterisierung des Materials sei erwähnt, daß sich die Versuche erstreckten: 1. auf „Rohsulfate“ aus Carnotit, also Produkte, denen nichts mehr von der Struktur des Minerals anhaftet, weil sie durch Fällung erhalten worden sind; die Autoren beschreiben sie als wesentlich aus Bariumsulfat bestehend und daneben kleine Mengen anderer Sulfate und Kieselsäure enthaltend; nach dem Gehalt an Radium sind sie ungefähr um eine Zehnerpotenz ärmer als Rohsulfate aus Uranpecherz; 2. „Sulfatrückstände“ aus vanadinhaltigem Chalkolith (Ferghana), deren Zusammensetzung oben wiedergegeben ist.

Diese Rückstände resultierten nach dem erschöpfenden Ausziehen von Erzen mit roher Salzsäure; die Ergebnisse waren die folgenden: Bei der Verwendung von Kohle in der Rotglut kommt der als prinzipieller Vorzug der Reduktionsmethoden vor dem Carbonatverfahren gewertete Umstand, daß sich keine ungünstigen Gleichgewichte einstellen können, nicht zur Geltung, denn der Umsatz des Radiumsulfates in den „Sulfatrückständen“ beträgt nur 25–32%, bei „Rohsulfaten“ 68%, bleibt also hinter dem beim Carbonatverfahren erzielten zurück. Ein abweichendes Ausbeuteverhältnis erhält man bei 2–4 stündigem Erhitzen der Sulfate bis zur Rotglut mit Calciumcarbid in einem Verhältnis, welches der Gleichung:  $\text{MeSO}_4 + 4\text{CaC}_2 = 4\text{CaO} + \text{MeS} + 8\text{C}$  entspricht und bei der Ausführung im Verhältnis von 100 Teilen Sulfaten auf 50–125 Teile Calciumcarbid wechselte. Es zeigte sich das auffallende Ergebnis, daß die Ausbeute bei den mit mineralischen Partikeln vermischten Rückständen eine höhere ist (75%–85%) als bei den „Rohsulfaten“, bei welchen die Resultate gleich ungünstig waren wie bei den Versuchen mit Kohle.

Der beste Effekt auf beide Arten von Versuchsmaterial wurde von den Autoren mit Calciumhydrid erreicht, welches nach der Gleichung:  $\text{MeSO}_4 + 4\text{CaH}_2 = \text{MeS} + 4\text{CaO} + 4\text{H}_2$  mit Sulfaten reagiert. Die Reaktion, welche nach der in der Aluminothermie gebräuchlichen Weise mit einem Entzündungsgemisch und mit Hilfe eines Magnesiumbandes eingeleitet wird, verläuft „autogen“ unter Wärmeentwicklung, der sich entwickelnde Wasserstoff schützt die Sulfide vor Reoxydation; die Ausbeuten betragen 75–86%. Die Wärmeentwicklung wird vermindert durch Stoffe, welche, wie Kieselsäure, nicht oder unter Verbrauch von Wärme reagieren; sie wird gesteigert durch andere Sulfate und verläuft bei einem Gehalt von über 20% Bleisulfat, welchen beispielsweise die Rohsulfate aus Pechblende besitzen, explosionsartig. Es erschien deswegen zweckmäßig, die heftige Reaktion des Calciumhydrids durch Zusatz von ebenfalls reduzierendem, aber Wärme verbrauchendem Calciumcarbid auf das gewöhnliche Maß einzuschränken. Es zeigt sich, daß der äußere Verlauf der Reaktion dann je nach dem angewendeten Mischungsverhältnis zwar geregelt werden kann, daß aber das erreichte Ausmaß der Reduktion auch bei äußerlich sehr gutem Verlauf nicht über 64% zu bringen ist.

Von den genannten Reduktionsmitteln hat Kohle den Vorzug, daß es im Zuge der Reaktion aus dem Gemisch verschwindet, hingegen ist es ein Nachteil der Calciumverbindungen, daß sie die Quantität des Materials vermehren, was besonders bei radiumarmen Produkten als weitere Verdünnung des Radiumgehaltes ins Gewicht fällt. Bei der Auflösung der Sulfide in Salzsäure löst sich ferner auch der ge-

samte Kalk der Reduktionsmittel und fällt bei der Fällung des Rohsulfates, zum Teil wenigstens, mit den übrigen Sulfaten aus. Zur Vermeidung dieses Übelstandes wird vorgeschlagen, die Rohsulfatfällung überhaupt zu umgehen und an ihre Stelle eine Rohchloridfällung zu setzen, indem man die salzauren Lösungen bis zur 10fachen Normalität mit Salzsäuregas absättigt, in welcher Konzentration ein Radiumbariumchlorid unlöslich ist. Dazu ist zu bemerken, daß es von der Menge der abzusättigenden Flüssigkeiten abhängig sein wird, ob diese Modifikation als eine Vereinfachung gelten kann.

Während die bisher erwähnten Methoden ihr Hauptaugenmerk auf die Überführung des Radiums in eine lösliche Verbindung richten, um dasselbe von der Hauptmenge des Gesteines abtrennen zu können, schlagen F. Ulzer und R. Sommer<sup>13)</sup> den grundsätzlich entgegengesetzten Weg ein, um zu Rohsulfaten zu gelangen, indem sie darauf ausgehen, einen Teil der mineralischen Bestandteile, wie Eisen, Tonerde, durch Aufschließen mit konzentrierter Schwefelsäure oder sauren schwefelsäuren Alkalien in lösliche Sulfate umzuwandeln und auszuziehen und dann die große Menge von Kieselsäure durch Schmelzen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien in lösliche Alkalisilikate überzuführen, welche ebenfalls auszulaugen sind. Der verbleibende Rückstand mit Schwefelsäure gekocht, hinterläßt Rohsulfate im Ausmaß von weniger als 1% des Gewichtes. Die Reihenfolge der sauren und alkalischen Aufschliffe kann auch gewechselt werden. Ein derart radikales Vorgehen erfordert natürlich einen erheblichen Aufwand für Chemikalien und Investitionen.

Keine der drei angeführten Typen von Methoden kann für sich in Anspruch nehmen, Vorzüge zu besitzen, welche unter allen Umständen ihre Überlegenheit zur Geltung bringen; die Beschaffenheit der Erze, deren Verarbeitung auf verschiedene akzessorische Bestandteile wie Blei, Phosphorsäure, Rücksicht nehmen muß, die zur Verfügung stehende Menge von Erzen, örtliche Verhältnisse, die Ausnutzbarkeit bestehender Einrichtungen, werden für die Einzelheiten entscheidend sein.

Die Fällung des Rohsulfates aus den sauren Lösungen ist der nächste Schritt zur Radiumgewinnung. Unter Umständen ist die im Erz vorhandene Bariummenge nicht ausreichend, und es muß vorher noch Bariumsalz zugesetzt werden, um die Radiumfällung vollständig zu machen; die zuzusetzende Menge von Barium ist erfahrungsgemäß von der Acidität der Lösung, von der Menge und Art der übrigen gelösten Körper abhängig. Besondere Aufmerksamkeit auf die Vollständigkeit der Fällung ist notwendig, wenn die Rohsulfatfällung aus salpetersauren Lösungen, welche auch Uran enthalten, ausgeführt werden soll. Das Bleisulfat, welches ein ständiger Begleiter des Rohsulfates ist, kann in der Hauptsache gegebenenfalls durch Ätznatron oder Chlornatriumlösung entfernt werden, noch vor der Überführung der Sulfate in Chloride. Eine vollständige Reinigung von den letzten Bleispuren geschieht vorteilhaft erst in einem späteren Stadium der Reindarstellung des Radiums und ist in keinem Falle zu umgehen.

Die Umsetzung der gefällten Rohsulfate in Chloride begegnet keinen technischen Schwierigkeiten. In den Carnotit verarbeitenden amerikanischen Fabriken, wo sich große Mengen Rohsulfats ergeben, das fast reines Bariumsulfat ist, geschieht sie nach Reduktion mittels Kohle mit ausgezeichnetem Erfolg<sup>14)</sup>. Wenn ein Verfahren kleinere laufende Mengen liefert, können diese auch leicht durch Kochen mit Soda in Carbonate übergeführt werden. Die hier und da sich in der Fachliteratur findende Angabe, daß aus der Chloridlösung, welche man aus den Carbonaten durch Auflösen in Salzsäure erhält, neuerlich und sogar wiederholt zum Zwecke irgendeiner Reinigung die Sulfate gefällt werden müssen, entspricht nicht den Tatsachen. Es ist lediglich — wie bereits erwähnt — notwendig, den Bleigehalt aus der Chloridlösung zu entfernen, was am besten mit Schwefelwasserstoff in saurer oder ammoniakalischer Lösung geschieht; alle übrigen Begleitkörper, Calcium, Eisen, seltene Erden sind durch größere Löslichkeit so sehr verschieden vom Radiumbariumchlorid, daß sie sich durch Kristallisation ohne weiteres Dazutun abscheiden lassen.

Die fraktionierte Kristallisation der Chloride oder Bromide als Anreicherungsverfahren ist im allgemeinen bekannt; da jeder einzelne Kristallisierungsvorgang nur eine begrenzte Anreicherung bewirkt, sind reine oder hochwertige Präparate nur nach oftmaliger Wiederholung der Kristallisation zu erlangen. Die praktische Ausführung dieses Prozesses und die dabei auftretenden Erscheinungen sind mehrfach beschrieben worden<sup>15)</sup>. Es soll hier nur festgestellt werden, daß kein anderes Verfahren in bezug auf Ausbeutung und Einfachheit der Aus-

<sup>13)</sup> D. R. Patentanmeldungen Kl. 12m. U 3489 und U 3843.

<sup>14)</sup> C. L. Parsons, R. B. Moore, S. C. Lind und O. C. Schäfer, Bureau of Mines, Washington, Bulletin 104 [1915].

<sup>15)</sup> M. Curie, Die Radioaktivität. Leipzig 1911; C. L. Parsons, R. B. Moore I. c.; Paneth und Ulrich in C. Döller: Handbuch der Mineralchemie.

führung dieses Verfahren übertrifft, dessen Vorzug es außerdem ist, daß lediglich zwei restlos flüchtige Substanzen, wie Halogenwasserstoffsauren und destilliertes Wasser Verwendung finden und daß es sich in allen Mischungsverhältnissen von Radium und Barium wirksam erweist. Die fraktionierte Kristallisation liefert bei einer Unterbrechung Produkte verschiedenen Gehaltes; es ist auch kein Erfordernis für den Absatz derselben, daß die Anreicherung durchaus bis an 100% hochgetrieben wird, weil das beispielsweise für manche Verwendungszwecke, wie die Herstellung von Leuchtfarben, für die Gewinnung von Emanation nicht einmal wünschenswert ist. Der durchschnittliche Gehalt der in St. Joachimstal erzeugten Präparate beträgt demgemäß, die armen Präparate eingerechnet, im Durchschnitt 40%, Radiumchlorid. Diese Angabe wird mit dem Hinweis gemacht, daß die dem seinerzeit erstatteten Berichte über die Verarbeitung von Uranpecherzrückständen<sup>16)</sup> entnommene Zusammenstellung von erübrigten Produkten kein Bild von der Leistungsfähigkeit der fraktionsierten Kristallisation geben kann, weil sie nur das Inventar im Augenblitke der Unterbrechung dieser Arbeiten darstellt. Es wäre unrichtig, daraus abzuleiten, daß nur 20% des vorhandenen Radiums als reines Radiumsalz abscheidbar seien.

Über das Verhalten von Radiumbariumchloriden zu Adsorptionsmitteln, wie Kieselsgäuregel und Mangansuperoxydhydrat, haben E. Ebler und W. Bender<sup>17)</sup> Versuche angestellt; sie konnten feststellen, daß die Adsorption selektiv erfolgt und daß die erzielte Anreicherung des Radiums im adsorbierten Teile das 3—4fache gegenüber dem Ausgangsmaterial beträgt. Da dieses, wenn es sich um Rohchloride handelt, nur einen Radiumgehalt von  $10^{-5}$  bis  $10^{-3}\%$  besitzt, muß bei Anwendung dieses Verfahrens zur Radiumkonzentration der Adsorptionsvorgang bis zur Erlangung von verwertbaren Präparaten vielfach wiederholt werden; da außerdem auf den jedesmal nicht adsorbierten Teil des Radiums nicht verzichtet werden kann, muß die ganze Anreicherungsarbeit auf gleiche Weise wie bei der Kristallisation in ein sich verbreiterndes System von Reihen gebracht werden, nur steht an Stelle einer Kristallisation nunmehr eine Adsorption. Jeder Einzelvorgang geschieht derart, daß man die Lösung von Radiumbariumchlorid mit frischbereitetem Braunstein in einem Mehrfachen des Salzgewichtes zusammenbringt und schüttelt; auch kann der Braunstein in der Lösung des Radiums selbst, aus Permanganat und Manganchlorür erzeugt werden; nach einständigem Schütteln ist der Niederschlag abzufiltrieren, in starker Salzsäure zu lösen und aus der Lösung das Radiumbariumgemenge durch Einleiten von Salzsäuregas zu fällen. Der Kristallisationsvorgang vollzieht sich ohne Zweifel glatter; der Übergang von einer Reihe zur anderen erfolgt durch einfaches Abgießen von Laugen auf die Kristalle der Nachbarfraktion; gar nicht zu sprechen von den Hemmungen, welche zu überwinden sind, wenn man ein immerhin mit einiger Mühe erhaltenes Radiumbariumchlorid mit einem Mehrfachen von Mangansuperoxydhydrat oder Kieselsgäuregel zu vermischen hat, trotzdem man auch mit destilliertem Wasser dasselbe erreichen kann.

Die Führung in der Radiumproduktion ist vor wenigen Jahren von Europa auf Amerika übergegangen. Einerseits weil die europäische Autunitverarbeitung sich nicht genügend erträglicher gezeigt hat, um einen bedeutenden Beitrag zu liefern, andererseits weil die Art des Vorkommens von Uranpecherz in St. Joachimstal nur an die erzführenden Gänge gebunden ist und eine willkürliche Steigerung der Erzproduktion durch Forcierung des Bergbaubetriebes nur in beschränktem Maße zuläßt, während die Ausbeutung der amerikanischen Carnotitlager keiner Einschränkung unterliegt. Das amerikanische Übergewicht mußte von dem Augenblitke an zu gewärtigen sein, in welchem Amerika die Radiumproduktion energisch in Angriff nimmt. Bis jetzt ist das Erstehen einer neuen Produktionsstätte mit einer in den letzten Jahren bis auf 25—30 g Radiumelement gesteigerten Erzeugung neben Joachimstal, welches eine von der Erzproduktion abhängige von 1,5 bis 2 g aufweist, ohne Einfluß auf die Bildung des Preises geblieben, welcher sich noch immer um 100 Dollar für 1 mg bewegt. Es bedarf keiner weiteren Erklärung, daß dieses Festhalten am Preise ein Hindernis für die Popularisierung des Radiums auf seinem hauptsächlichsten Verwendungsgebiete als therapeutisches Mittel gebildet hat und für zahlreiche aufnahmsbereite Stellen noch bildet, und daß eine sich bemerkbar machende Absatzkrise nicht allein auf die größere Erzeugung, sondern auch auf diesen Umstand zurückzuführen ist. Ob eine Preisermäßigung einen Verzicht auf übermäßigen Gewinn oder eine tatsächliche Einbuße bedeutet, ist eine für jede einzelne Fabrik anders zu beantwortende Frage; hingegen ist sicher, daß bei dem ersten Preisansatz Faktoren beteiligt waren, welchen das wertvollste Material, die Rückstände von St. Joachimstal,

mit 5 österr. Kronen für 2 mg Radiumgehalt zur Verfügung standen, und daß der ursprüngliche Preis, der heute noch gilt, nicht das Ergebnis einer Kalkulation im gewöhnlich gebrauchten Sinne war. Beispielsweise belasten in St. Joachimstal die gesamten Darstellungs-kosten des Radiums aus den Erzen den Preis mit durchschnittlich weniger als mit 15%, und das bei einem für diese Erzgattung erforderlichen ziemlich komplizierten Arbeitsgang. Allerdings ist der Chemikalienverbrauch gering, die Einrichtung billig, und das Ausbringen beträgt mehr als 80%; dafür sind dort die Gewinnungskosten für die Erze wohl die höchsten, die jemals für Radiumerze aufgewendet wurden, und sie wären noch höher, wenn nicht der Bergbau vergangener Zeiten auf andere Metalle die Kosten für das Vordringen in die Tiefe von mehreren hundert Metern getragen hätte. Eine Herabsetzung der Preise seitens der jetzigen Erzeugungsstätten ist trotzdem nicht wahrscheinlich; sie könnte nur durch das Eingreifen eines neu auftauchenden Unternehmens erfolgen, welches unter noch günstigeren Bedingungen arbeiten kann als die gegenwärtig produzierenden, und das ist nach menschlicher Voraussicht keinesfalls unmöglich. (Schluß folgt)

## Aus Vereinen und Versammlungen.

### Vereinigung südwestdeutscher Chemiedozenten.

Straßburg, Mühlhausen, Freiburg und Basel pflegten vor dem Kriege Wanderversammlungen ihrer Chemischen Gesellschaften zu veranstalten, um in Austausch der Erfahrungen Anregung zu geben und zu empfangen. Straßburg und Mühlhausen sind für uns als Städten wissenschaftlicher Gemeinschaft verloren, und wenn auch die Hochschulen im Südwesten Deutschlands noch dicht genug gesät sind, um gemeinsame Sitzungen ihrer Angehörigen nahezulegen, so war doch zu befürchten, daß die ungeheure Erschwerung des Reisens sie unmöglich machen würde. Und doch hat der Drang nach wissenschaftlicher Aussprache alle Hindernisse zu überwinden vermocht. Vor Jahresfrist trafen sich in Darmstadt etwa 60 Dozenten der Hochschulen Basel, Freiburg, Karlsruhe, Würzburg, Stuttgart, Erlangen, Heidelberg, Darmstadt, Frankfurt und Gießen an einem Nachmittag und Abend zu einer Sitzung; zu Anfang des Sommersemesters tagten an einem Samstagnachmittag und Sonntag in Freiburg Angehörige der gleichen Hochschulen und noch weiterer, München und Zürich, selbst Helsingfors (Kompa) war vertreten. Diesmal, am 9. und 10. Dezember, war Frankfurt Versammlungsort. Entsprechend seiner günstigen Lage hatten sich auch Kollegen aus Orten, die man nicht zu Südwestdeutschland zählen kann, Kiel, Berlin, Göttingen, Hann.-Münden, Jena, Bonn, Mühlheim und Moskau (Tschiatschibabin) eingefunden. Der Aufforderung von Prof. v. Braun folgend, hatten Dozenten und Freunde der Universität den Gästen Unterkunft zur Verfügung gestellt, die chemische Industrie in Frankfurt und Umgebung luden sie zu den gemeinsamen Mahlzeiten ein, so daß die Teilnahme an der Versammlung nur mit geringen Kosten verknüpft war. So fühlten denn etwa 200 Teilnehmer aus Wissenschaft und Industrie den großen Hörsaal des Chemischen Instituts. Die rege Beteiligung und die große Zahl der gehaltenen Vorträge beweisen zur Genüge, daß die Einrichtung dieser Versammlungen notwendig war und lebensfähig ist und daß wissenschaftlicher Geist an unsrer Hochschulen rege und trotz aller Schwierigkeiten gewillt ist, sich durchzusetzen. — Die nächste Versammlung soll im Mai in Heidelberg stattfinden.

Wir bringen im folgenden die Themen der gehaltenen Vorträge:

Samstag, den 9. Dezember 1922, 3½ Uhr. Vors. A. Bernthsen.

1. W. Madelung, Freiburg: „Neues zur Theorie der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe“. 2. O. Diels, Kiel: „Neue Reaktionen des Azodicarbonylcarboesters“. 3. M. Windaus, Göttingen: „Über Colchicin, das Alkaloid der Herbstzeitlose“. 4. P. Karrer, Zürich: „Über das chinesische Tannin“. 5. G. F. Hüttig, Jena: „Zur Kenntnis der Erdalkalihalogenid-Ammoniakate“. 6. H. P. Kauffmann, Jena: „Additionsreaktionen des Rhodans“. 7. W. Schneider, Jena: „Ein Beispiel für das Auftreten von Farbe infolge innerkomplexer Bindung eines Wasserstoffatoms“. 8. K. Schaum, Gießen: „Über die Änderung von spektraler Emission und Absorption mit der Temperatur“. 9. P. Pfeiffer, Bonn: „Versuche über Aussalzung von Aminosäuren“. 10. K. Elbs, Gießen: „Über Azopikrinsäure“.

Sonntag, den 10. Dezember 1922, 9¼ Uhr vorm. Vors. L. Wöhler.

11. R. Schwarz, Freiburg: „Synthetische Aluminiumsilikate und ihre Beziehungen zum Kaolin“. 12. F. Hahn, Frankfurt a. M.: „Die maßanalytische Bestimmung von dreiwertigem Eisen und Kupfer einzeln und nebeneinander“. 13. R. Lorenz, Frankfurt: „Über die neue Theorie der Adsorption von Lorenz und Landé“. 14. A. Magnus, Frankfurt a. M.: „Das Valenzproblem“. 15. L. Wöhler, Darmstadt: „Über die Trennung von Thiosulfat, Sulfat und Sulfit durch Kristallisation“. 16. H. Finger, Darmstadt: „Kleinere Mitteilungen“. 17. H. Staudinger, Zürich: „Über die Konstitution von hochpolymeren Stoffen“. 18. H. Goldschmidt, Würzburg: „Über Hydrazole“. 19. P. Brügel, Tübingen: „Acetate von Disacchariden und Phosphorpentachlorid“. 20. K. Braß, Reutlingen: „Azide des Phenanthrenchinons“. 21. S. Skraup, Würzburg: „Einige neue Beobachtungen über Halochromie“.

<sup>16)</sup> L. Hantinger und C. Ulrich I. c.

<sup>17)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 84, 77 [1913] und I. c.