

Der Übergang des Myrcens in α -Camphoren durch Erhitzen im Einschmelzrohr ist ein vorzügliches Reagens zum Nachweis von Myrcen, besonders in kleineren Mengen. An anderer Stelle wird nachgewiesen werden, daß es uns durch diese Methode gelungen ist, diesen Kohlenwasserstoff in den Fraktionen verschiedener ätherischer Öle vom Sdp.₇₆₀ 160—175° nachzuweisen.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Das Diterpen α -Camphoren $C_{20}H_{32}$ läßt sich durch Totalsynthese aufbauen, indem zunächst das Myrcen durch Synthese gewonnen werden kann, alsdann durch Aneinanderlagerung von zwei Molekülen Myrcen das α -Camphoren entsteht.

2. Das Sesquiterpen Cyclo-Isopren-myrcen $C_{15}H_{24}$ läßt sich ebenfalls durch Totalsynthese aus dem Isopren und Myrcen erhalten.

3. Das Sesquiterpen Cyclo-Isoprenmyrcen liefert das feste Salzsäure-Anlagerungsprodukt $C_{15}H_{24} \cdot 3HCl$ vom Schmp. 83° (unkorr.).

Weitere Synthesen auf dem Gebiete der Sesquiterpene und Diterpene sind im Gange. Wir behalten uns weitere Untersuchungen vor.

Breslau, Technische Hochschule, Ende April 1913.

192. E. Ebler und W. Bender: Über die Reinigung und Anreicherung von rohen Radium-Barium-chloriden durch »fraktionierte Fällung« mit Chlorwasserstoff.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 24. April 1913.)

Für das Gelingen der bis jetzt bekannten Trennungsmethoden des Radiums vom Barium, die der Natur der Sache nach alle Fraktionierungsmethoden sind, ist ein reines Radium-Baryum-Salzgemisch als Ausgangsmaterial notwendige Vorbedingung. Aus diesem Grunde spielt die Reinigung roher aktiver Bariumsalze auch in der Technologie der radioaktiven Erze eine Rolle. Die Reinigung der Rohsalze, die neben anderen Verunreinigungen in erster Linie Eisen, Kalk und Blei enthalten, geschieht meistens in der Weise, daß man die wäßrigen Lösungen der Rohsalze mit Schwefelsäure fällt, die Sulfate abfiltriert, auswäscht, mit Soda in Carbonate überführt, diese nach dem Auswaschen in Salzsäure auflöst, die Chloridlösung abermals mit Schwefelsäure behandelt und diese Operationen so oft wiederholt, bis reines Radium-Barium-Salz vorliegt. Abgesehen davon, daß bei jeder einzelnen Fällung etwa 1 % der Radiummenge in den Filtraten verloren geht, ist dieses Verfahren umständlich, weil es bezüglich der

vollständigen Entfernung des Eisens und des Kalkes nur bei öfterer Wiederholung der einzelnen Operationen und bezüglich der Entfernung des Bleis wohl nie ganz zum Ziele führt.

Der eine von uns hat früher¹⁾ gezeigt, daß man Barium von Calcium und Strontium vermöge der Schwerlöslichkeit des Chlorbariums in etwa 10-fach normaler wäßriger Salzsäure trennen kann. Das Barium fällt beim Sättigen seiner Lösungen mit Salzsäure ebenso vollständig aus wie mit Schwefelsäure; Calciumchlorid und Eisenchlorid sind in 10-fach normaler Salzsäure leicht löslich, und auch Strontiumchlorid und selbst Bleichlorid fallen bei genügender Verdünnung mit 10-fach normaler Salzsäure nicht aus. F. Soddy²⁾ hat darauf hingewiesen, daß bei solcher Fällung des Bariums mit Salzsäure etwa vorhandenes Radium mit dem Barium niederschlägt.

Beim Arbeiten mit dieser Methode, die den Vorzug hat, daß sie in einer einzigen Fällungsoperation ein lösliches, leicht weiter zu verarbeitendes Salz liefert, zeigte es sich, daß man durch »fraktionierte Fällung« mit Salzsäure-Gas nicht nur eine Reinigung, sondern gleichzeitig auch eine Anreicherung des Radiums in Bezug auf das Barium bewirken kann. Bei unvollständiger Ausfällung des Bariumchlorides findet sich relativ viel mehr Radium im Niederschlage, als Barium.

Die in den folgenden Tabellen wiedergegebenen Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß man eine genau abgewogene Menge Radium-Barium-chlorid von bekanntem Barium- und Radium-Gehalte in Wasser auflöste und aus diesen Lösungen fraktionsweise Fällungen durch Einleiten von Salzsäuregas erzeugte, diese jeweils abfiltrierte, mit konzentrierter Salzsäure auswusch und bei etwa 140° bis zur Gewichtskonstanz trocknete, so daß wasserfreie Chloride mit bekanntem Bariumgehalt vorlagen. In diesen wurde das Radium bestimmt. Das Filtrat von der letzten Fällung wurde eingedampft und im Rückstande Barium und Radium bestimmt.

Die Bestimmungen des Radiums geschahen durch Bestimmung der im Gleichgewichte befindlichen Emanationsmenge durch Messung deren Gesamtstrahlung einschließlich der Strahlung der mit der Emanation im Gleichgewicht befindlichen »aktiven Beschläge« und Vergleichung mit der Strahlung einer Gleichgewichts-Emanationsmenge, die unter denselben Bedingungen einer geeichten Standard-Radium-Lösung entnommen wurde.

Die bei diesen Versuchen angewandte Radiumkonzentration des Ausgangsmaterials (10⁻⁴ bis 10⁻⁵% Ra [Element]) entspricht den Verhältnissen in der Praxis, wo aus Uranerzen mittleren Urangehaltes zunächst »Rohsulfate« mit etwa 100-mal größerer Radiumkonzentration als im Erz abgeschieden

¹⁾ E. Ebler, Fr. 48, 175 [1909].

²⁾ F. Soddy, Die Chemie der Radio-Elemente. Leipzig 1912, S. 91.

werden, aus denen dann die »Rohchloride« von etwa der angegebenen Radiumkonzentration resultieren.

Versuch mit 5 g Barium-Radium-chlorid; Radiumgehalt: $5.23 \cdot 10^{-5}\%$:

Nummer der Fällung	Gewicht der Fällung g	Prozente der Gesamt- Barium- Menge	absolute Radium- Menge g	Prozente der Gesamt- Radium- Menge	Prozent- gehalt der einzelnen Fraktionen an Radium
A I	1.95	39.0	$2.061 \cdot 10^{-6}$	79.9	$1.057 \cdot 10^{-4}$
A II	1.65	33.0	$8.517 \cdot 10^{-7}$	32.3	$5.162 \cdot 10^{-5}$
A III	0.45	9.0	$1.189 \cdot 10^{-7}$	5.8	$2.643 \cdot 10^{-5}$
Rückstand	1.35	27.0	$1.554 \cdot 10^{-8}$	0.6	$1.151 \cdot 10^{-6}$

Versuch mit 5 g Barium-Radium-chlorid; Radiumgehalt: $5.23 \cdot 10^{-5}\%$:

B I	0.80	16	$1.03 \cdot 10^{-6}$	39.4	$1.288 \cdot 10^{-4}$
B II	1.95	39	$1.416 \cdot 10^{-6}$	54.2	$7.263 \cdot 10^{-5}$
B III	0.75	15	$2.835 \cdot 10^{-7}$	10.8	$3.780 \cdot 10^{-5}$
Rückstand	1.45	29	$3.885 \cdot 10^{-8}$	0.9	$2.679 \cdot 10^{-6}$

Versuch mit 10 g Barium-Radium-chlorid; Radiumgehalt: $7.73 \cdot 10^{-5}\%$:

C I	6.74	67.4	$6.74 \cdot 10^{-6}$	87.5	$1.0 \cdot 10^{-4}$
C II	1.97	19.7	$6.50 \cdot 10^{-7}$	8.4	$3.3 \cdot 10^{-5}$
C III	0.91	9.1	$4.45 \cdot 10^{-7}$	5.8	$4.9 \cdot 10^{-5}$
Rückstand	0.38	3.8	$2.85 \cdot 10^{-8}$	0.4	$7.5 \cdot 10^{-6}$

Wir verzichteten darauf, bei konstanter Temperatur auszufällen und auch bei bestimmten Säurekonzentrationen die einzelnen Fällungen abzubrechen. Daraus erklärt sich der ganz willkürliche Bariumgehalt der einzelnen Fraktionen. Man ersieht auf jeden Fall, daß bei der unterbrochenen Fällung der Erdalkalien mit Salzsäure mit der ersten Fällungsfraction stets ein größerer Prozentsatz des vorhandenen Radiums als des Bariums ausfällt, und daß es zwecks vollständiger Ausfällung des Radiums keineswegs notwendig ist das gesamte Barium auszufällen; es ist vielmehr bereits alles Radium praktisch vollständig abgeschieden, wenn etwa drei Viertel des Bariums ausgefällt ist. Die Anwendung zur systematischen fraktionierten Fällung ergibt sich hieraus von selbst.

In einer demnächst erscheinenden Abhandlung soll gezeigt werden, daß und wie man durch Kombination der soeben geschilderten Art der Trennung des Radiums von Mangan mit der »fraktionierten Adsorption«¹⁾ des Radiums aus Radium-Barium-Lösungen durch Mangansuperoxydhydrat-Gel unter steter Regenerierung von Manganchlorür eine systematische Anreicherung des Radiums in dünnen Radium-Barium-Salzlösungen bewirken kann.

Heidelberg. Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ E. Ebler und M. Fellner, B. 44, 2332 [1911].