

Tabelle 18.

Versuchs- bezeichnung	Al_2Cl_6 , aq. in g	Ba-Gehalt des Ra-Gehalt des Rückstandes in Proz. der Gesamt-Ba- Menge	Rückstandes in Proz. der Gesamt-Ra- Menge	Adsorbiertes Ra in Proz. der adsorbierten Ba-Menge	An- reiche- rung
Nr. 83 — 1	5	18,6	71,0	$2,57 \cdot 10^{-4}$	3,82
2	10	15,8	72,3	$3,07 \cdot 10^{-4}$	4,56
3	15	15,1	74,8	$3,34 \cdot 10^{-4}$	4,96
4	30	12,2	69,0	$3,79 \cdot 10^{-4}$	5,63
5	60	11,4	56,2	$3,66 \cdot 10^{-4}$	5,44
6	100	7,0	40,8	$3,90 \cdot 10^{-4}$	5,80

In der graphischen Darstellung sind auf der Abszisse die verschiedenen Aluminium-Chloridkonzentrationen in Grammen, auf der Ordinate für die Barium- und Radiumkurve die nicht desadsorbierten Mengen Barium und Radium in Prozenten und für die Anreicherungskurve die Anreicherung aufgetragen.

Es ergibt sich aus den Resultaten, daß die Anreicherung immer besser wird mit wachsender Konzentration, daß aber gleichzeitig die Ausbeute sich verschlechtert. Die beste Ausbeute läßt sich, wie ersichtlich, bei einer Konzentration von etwa 15 g krystallisiertem Aluminiumchlorid im Liter erzielen.

Die aufgezeichneten Kurven haben natürlich nur für das ganz bestimmte zur Anwendung gebrachte Präparat Gültigkeit; doch ist es wahrscheinlich, daß diese Kurven für andere Präparate einen ähnlichen Verlauf zeigen, daß jedenfalls das Maximum der Ausbeute und die verschieden hohen Grade der Anreicherung bei derselben Konzentration der Aluminiumchloridlösung erreicht werden.

Wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, gestatten diese Adsorptions- und Desadsorptionsvorgänge in folgerichtiger Anwendung, mit sehr einfachen Mitteln, in einem kontinuierlichen Betrieb, unter Regeneration der wesentlichsten Chemikalien, eine sehr weitgehende Anreicherung an Radium; sie lassen sich, wie schon erwähnt, hauptsächlich für die ersten Schritte der Anreicherung sehr gut verwenden, ausgehend von den ersten aus den „Rohsulfaten“ erhaltenen reinen Chloriden.

Es sei zum Schluß darauf hingewiesen, daß die in dieser Abhandlung geschilderten Prinzipien der Trennung des Radiums und Bariums keineswegs auf Radium und Barium beschränkt sind; es handelt sich vielmehr dabei um ganz allgemeine Prinzipien, die besonders dazu geeignet erscheinen, kleinste Mengen eines Stoffes von größeren Mengen eines ihm sehr ähnlichen Stoffes zu trennen; lassen sich doch schon, wie gezeigt wurde, Barium-Radiumsalze mit einem Radiumgehalt von $10^{-6}\%$ Radium zur Adsorption und Desadsorption verwenden.

Gerade an solchen Problemen ist die Chemie der seltenen Erden und die Chemie der Radioelemente besonders reich; und da gerade auf diesem Gebiete die gewöhnlichen analytischen Methoden zu versagen pflegen¹³⁹⁾, ist zu hoffen, daß die in dieser Abhandlung beschriebenen neuen Prinzipien der Trennung ähnlicher Stoffe sich auf andere Elemente übertragen lassen.

Anhang.

Die in dieser Arbeit sehr oft angegebenen quantitativen Radiumbestimmungen wurden nach der Emanationsmethode ausgeführt; sie geschahen durch Bestimmung der im Gleichgewichte befindlichen Radiumemanationsmenge 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 Standard-Radiumlösung entnommen wurde. Es wurde dazu die Versuchsanordnung benutzt, die in dieser Zeitschrift 26. J., 658—661 [1913] und Chem. Kalender 1914. II. Bd. S. 364 und folg. von E. Ebler angegeben wurde. [A. 204.]

¹³⁹⁾ E. Ebler und M. Fellner, Z. anorg. Chem. 72, 233 (1911).

Über die erweiterte Anwendung der Borsäuremethode.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 15.1. 1915.)

Die für die unmittelbare Bestimmung des Ammoniaks empfohlene Borsäuremethode¹⁾ kann auch für andere Zwecke benutzt werden. So können Amine der Fettreihe, z. B. Methylamin, Trimethylamin, ganz so wie das Ammoniak selbst bestimmt werden. Ferner kann mit dieser Methode vorteilhaft die Reinheitsprobe bzw. die Gehaltsbestimmung der pharmazeutischen Präparate „kohlensaures Lithium“ und „basisch kohlensaures Magnesium“ ausgeführt werden.

Um das für arzneiliche Zwecke bestimmte kohlensaure Lithium auf seine Reinheit zu prüfen, wähgt man davon in einem kleinen Kolben etwa 0,1 g genau ab, fügt 1 g Borsäure und 10 ccm Wasser hinzu, erhitzt unter Umschwenken bis zum Aufkochen und hält die Flüssigkeit einige Minuten im Sieden, bis sich das kohlensaure Lithium vollständig gelöst hat, und die Kohlensäure ausgetrieben ist. Die auf Zimmerwärme abgekühlte Flüssigkeit wird mit 1 Tropfen Methylorangelösung versetzt und mit $1/10\text{-n}$. Salzsäure titriert. — Bei der Untersuchung eines käuflichen, bei 10° getrockneten Präparates ergaben sich folgende Zahlen:

Abgew. Präp.	Verbr. $1/10\text{-n}$. HCl	Scheinbarer Li_2CO_3 -Gehalt
0,1138 g	30,54 ccm	99,13%
0,1102 „	29,49 „	98,86 „
0,1074 „	28,77 „	98,97 „

Ist z. B. ein Gemisch aus kohlensaurem Lithium und wasserfreiem, kohlensaurem Natrium zu untersuchen, so wähgt man, um das Rechnen zu umgehen²⁾, 0,1220 g des bei 160 — 180° getrockneten Gemenges genau ab und titriert in beschriebener Weise. Ist das kohlensaure Lithium ganz rein, so werden 33,03 ccm $1/10\text{-n}$. Salzsäure verbraucht, und jeder Zehntel ccm Minderverbrauch der Säure zeigt einen Gehalt von je 1% kohlensaures Natrium an.

Ganz so verfährt man bei der Untersuchung des basisch kohlensauren Magnesiums, indem man 0,1 g mit 2 g Borsäure und 20 ccm Wasser kocht; sollte sich beim Erkalten der Flüssigkeit Borsäure ausscheiden, so wird noch etwas (etwa 10 ccm) Wasser hinzugefügt. Die Untersuchung eines käuflichen Präparates ergab folgendes:

Abgew. Präp.	Verbr. $1/10\text{-n}$. HCl	MgO-Gehalt
0,0882 g	17,42 ccm	39,84%
0,1128 „	22,24 „	39,76 „
0,0972 „	19,25 „	39,93 „

Bei heftigem Glühen auf der Gebläselampe war der Gewichtsverlust bei 0,3507 g des Präparates 0,2107 g; der gewichtsanalytisch gefundene Magnesiumgehalt ist also übereinstimmend mit dem maßanalytisch gefundenen 39,92%.

Auch bei der Wasseranalyse läßt sich die Borsäuremethode gut verwenden, namentlich zur Bestimmung der Alkalinität kohlensäurer reicher Wässer, bei denen beim unmittelbaren Titrieren mit Säure der Endpunkt mit gehöriger Schärfe nicht beobachtet werden kann. Man streut zu 100 ccm Untersuchungswasser 1—2 reinste Borsäure und hält die Flüssigkeit einige Minuten im Kochen. Nach vollständigem Erkalten fügt man 1 bis 2 Tropfen (nicht mehr) Methylorangelösung (1 : 1000) zur Flüssigkeit und titriert mit $1/10\text{-n}$. Salzsäure.

Es wurde auch versucht, die Borsäuremethode bei der maßanalytischen Bestimmung der Alkaloide zu benutzen. Die meisten Alkaloide lösen sich nämlich leicht in kochender Borsäurelösung, so daß nach dem Erkalten, bei Anwendung von Metyorange als Anzeiger, mit Salzsäure unmittelbar titriert werden kann. Bei einigen Alkaloiden, z. B. Atropin, Kodein, war der Endpunkt ziemlich scharf, und das Ergebnis richtig, bei anderen dagegen, z. B. beim Chinin, war der Endpunkt ganz unsicher, so daß die Borsäuremethode zur Bestimmung der Alkaloide nur in vereinzelten Fällen angewendet werden kann. [A. 5.]

¹⁾ Angew. Chem. 26, I. 231 [1913] und 27, I. 630 [1914].

²⁾ Vgl. Chem.-Ztg. 24, 816 [1900].