

Temperaturen der verschiedenen Concentrationen (es wurden bis $\frac{1}{12}$ -normale Lösungen untersucht) ungefähr parallel verliefen.

Das Auftreten eines Maximalpunktes mit steigender Temperatur scheint demnach vorläufig nur dem Molybdänyläpfelsäurecomplex eigenthümlich zu sein. Es war zu erwarten, dass auch die anderen Alkalisalze dieses Phänomen zeigen würden. In der That zeigt das Natriumsalz (aus 1 Mol.-Gew. Na_2MoO_4 und 2 Mol.-Gew. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ in Lösung erhalten) in normaler Lösung ebenfalls deutlich einen Maximalpunkt. Derselbe liegt hier jedoch bei 50° . Mit der genauen Untersuchung dieser Verhältnisse sind wir zur Zeit beschäftigt.

Das Auftreten eines Maximalpunktes mit steigender Temperatur kann vielleicht in Parallele gesetzt werden zu dem eigenthümlichen Verhalten des Nicotins¹⁾, welches einen Minimalwerth der specifischen Drehung bei bestimmter Concentration zeigt. Auch die eigenthümlichen, bisher ebensowenig erklärten Verhältnisse, die Vogel²⁾ beim Lösen von Campher in Isovaleriansäure und Capronsäure beobachtete, stehen wohl in gewisser Beziehung zu dem vorliegenden Fall.

Hrn. Geheimrath Salkowski, in dessen Institut die vorliegende Untersuchung angestellt wurde, sowie Hrn. Prof. Heydweiller sprechen wir für das freundliche Interesse, welches sie jederzeit unserer Arbeit entgegengebracht haben, unsern verbindlichsten Dank aus.

Münster i. W., Chem. Institut der Universität.

16. W. Marckwald: Beiträge zur Kenntniss des Radiums.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 14. December 1903 vom Verfasser.)

I. Ueber die Trennung des Radiums vom Baryum.

Bisher steht nur ein Weg zu Gebote, um aus dem Radium-Baryum-Salzgemeinde, wie es aus den Uranmineralien gewonnen wird, eine an Radium reichere Salzmischung abzuscheiden. Durch fractionirte Krystallisation der Chloride (nach Curie) oder, vortheilhafter, der Bromide (nach Giesel) gelingt es, in den schwerer löslichen Fractionen das Radiumsalz beliebig anzureichern. Dieses Krystallisationsverfahren gestaltet sich wegen der Isomorphie³⁾ der Baryum- und Radium-Salze sehr umständlich.

¹⁾ Hein, Inaug.-Dissertation, Berlin 1896; vergl. Landolt, l. c. 174.

²⁾ Vogel, Inaug.-Dissertation, Berlin 1892; Landolt, l. c. 176.

³⁾ Vergl. W. Marckwald, Chem. news 84, 190 [1901]; Rinne, Centralbl. f. Min. u. Geol. 1903, 134—141.

Der Gedanke, dass es gelingen könnte, durch ein geeignetes elektrolytisches Verfahren die beiden Erdalkalien von einander zu trennen, veranlasste mich, einen Versuch anzustellen, dessen Ergebniss diese Vermuthung bestätigte. Die concentrirte, wässrige Lösung eines Radium-Baryum-Chloridgemenges¹⁾ wurde unter häufigem Umschütteln mit etwa einem Fünftel ihres Gewichtes an einprocentigem Natriumamalgam stehen gelassen. Dabei findet nur eine sehr geringfügige Wasserzersetzung statt, wohl aber geht ein sehr beträchtlicher Theil des Natriums als Ion in Lösung, während sich eine äquivalente Menge von Radium- und Baryum-Amalgam bildet. Das Verhältniss von Radium zu Baryum im Amalgam ist nun keineswegs dasselbe wie in der Lösung, sondern ein sehr viel höheres. Wenn man das Amalgam von der Lösung nach 1–2-stündiger Einwirkung trennt, es mit Salzsäure zersetzt und die geringe Menge des beim Abdampfen der salzsauren Lösung resultirenden Chlorides mit einem gleichen Quantum des in der ursprünglichen Lösung verbliebenen Salzes am Phosphoreszenzschirm vergleicht, so sieht man, ohne eines feineren Messverfahrens zu bedürfen, dass das erstere Salz das Letztere an Activität vielfach übertrifft.

Durch mehrfache Wiederholung der Operation mit der zweckmässig stets zuvor neutralisirten Lösung erhält man aus den Amalgamen Fractionen von Salzen, deren Activität allmählich abnimmt.

In der vorliegenden Form bietet das neue Verfahren der Radiumanreicherung vor dem der Krystallisation keine erheblichen praktischen Vortheile. Denn auch hier wird das angestrebte Ziel nur durch einen Fractionirungsprocess erreicht. Ob es gelingt, durch weiteren Ausbau des angebahnten Weges die Gewinnung des Radiums aus dem Rohproduct zu vereinfachen, lässt sich noch nicht übersehen. Indessen ist die mitgetheilte Beobachtung schon deswegen von Interesse, weil sich hier zum ersten Male eine Differenz im Verhalten des Radiums und Baryums bei einer chemischen Umsetzung gezeigt hat.

II. Ueber die Phosphorescenz des wasserfreien Radium-Baryum-Chlorides.

Bekanntlich zeigen Gemenge von wasserfreiem Radium- und Baryum-Chlorid selbst bei sehr geringem Gehalt an *activem* Salz eine sehr lebhaft eigenphosphorescenz, während die krystallwasserhaltigen Salze nicht oder doch nur sehr schwach selbstleuchten. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass wasserfreies Baryumchlorid von Becquerel-Strahlen und zwar sowohl von α -, wie von β -Strahlen

¹⁾ Zu dem Versuche diente eine Salzmischung, welche aus Joachimssthaler Pechblende ohne weitere Anreicherung des Radiums gewonnen war.

zur Phosphorescenz angeregt wird, das krystallwasserhaltige Salz hingegen nicht. Nähert man nämlich ersterem Salze ein mit Radiotellur belegtes Stäbchen, welches nur α -Strahlen aussendet, so leuchtet es hell auf, ebenso bei der Annäherung eines in eine Aluminiumkapsel eingeschlossenen Radiumpräparates, wobei nur β -Strahlung zur Wirkung kommt. Hingegen zeigt das krystallwasserhaltige Baryumchlorid unter den gleichen Bedingungen keine Phosphorescenz.

III. Ueber inducirte Radioactivität.

Die interessante Veröffentlichung F. v. Lerch's¹⁾ über die inducirte Thor-Activität veranlasst mich, schon jetzt einige Beobachtungen über die Induction der Radioactivität von Radiumlösungen in Metallen mitzutheilen, obwohl die Untersuchung noch unvollständig ist.

Frisch bereitete Lösungen von Radiumsalzen, welche längere Zeit trocken aufbewahrt waren, also das Maximum ihrer Activität erreicht hatten, sind nach den Untersuchungen der Curie's und Giesel's stark activ, die Activität schwächt sich aber — nach Rutherford durch Abgabe der Emanation — schnell ab, bis sie ein Minimum erreicht hat. Taucht man in die Lösung eines Radium-Baryum-Chloridgemenges, wie es aus der Joachimsthaler Pechblende direct gewonnen wird, nach mehrtägigem Stehen der Lösung Metalle ein, so werden diese nur sehr schwach inducirt, verwendet man aber frisch bereitete Lösungen, so zeigen sich gewisse Metalle schon nach kurzem Verweilen in der Lösung sehr stark activirt. Diese Activirung erreicht in 15–30 Minuten ihr Maximum und klingt nach der Entfernung aus der Lösung langsam im Laufe eines Tages ab. Das inducirte Metall sendet sowohl α - wie β -Strahlen aus, welche bei einigen Metallen stark genug sind, um die Phosphorescenz des Zinkblendeschirmes bei directer Bestrahlung (α -Strahlung), wie auch diejenige des Baryumplatinocyanürschirmes durch eine Pappschicht hindurch (β -Strahlung) selbst in einem unvollkommen verdunkelten Raum erkennen zu lassen. Zwischen den verschiedenen Metallen hat sich nun in Bezug auf die Intensität der Induction eine bemerkenswerthe Verschiedenheit ergeben. Unter ganz gleichen Bedingungen scheint die Inducirbarkeit im allgemeinen von der Stellung des Metalles in der Spannungsreihe abzuhängen. Wenigstens nimmt die Induction bei den Metallen Magnesium, Zink, Zinn, Kupfer, Silber, Wismuth, Palladium in der hier angegebenen Reihenfolge ab, und die Unterschiede sind so gross, dass bei der Beobachtung der Wirkung auf Phosphorescenzschirme höchstens bei benachbarten Gliedern der Reihe bisweilen Zweifel auftreten konnten.

¹⁾ Ann. d. Phys. [IV] 12, 745.

Wenn man kurz nach einander, d. h. etwa im Verlaufe von 1—2 Stunden, mehrere Streifen des gleichen Metalles in ein und dieselbe Salzlösung eintaucht, so bemerkt man im allgemeinen keine erhebliche Abnahme der inducirenden Wirkung. Eine Ausnahme hiervon macht nur das Magnesium. Während der erste Streifen sehr stark activ wird, sind alle folgenden nur schwach inducirt. Diese Erscheinung muss darauf zurückgeführt werden, dass die Lösung durch das Eintauchen des ersten Magnesiumstreifens eine, wenn auch nur minimale, Alkalität annimmt. Das folgt zunächst daraus, dass auch Magnesium fortgesetzt und zwar auf's prächtigste activirt wird, wenn die Lösung durch einen geringen Zusatz von Salzsäure sauer gehalten wird.

Man könnte nun daran denken, dass in saurer Lösung die Oberfläche des Metalles blank erhalten wird, während sie sich in neutraler Lösung mit einer Oxydschicht bedeckt, und dass diese die Induction verhindert. Daher wurde die neutrale Radiumsalzlösung mit ein wenig Ammoniumchlorid versetzt, welches ja gleichfalls das Magnesiumoxyd löst, wobei allerdings die Lösung alkalisch wird. In diesem Falle blieb die starke Activirung aus.

Diese Beobachtungen boten den Anlass, das Verhalten von Zink und Kupfer in schwach ammoniakalischer und in schwach salzsaurer Radiumchloridlösung zu prüfen. Dabei zeigte sich nun, dass das dem Magnesium chemisch verwandte Zink sich diesem völlig analog verhält, während Kupfer in beiden Lösungen etwa gleich stark inducirt wurde.

Zum Schluss sei nochmals betont, dass alle diese Versuche sich nur auf das erwähnte, schwach active Radiumpräparat beschränkten. Ob hochprocentige Radiumsalze analoge Erscheinungen geben, ist noch nicht untersucht worden.

17. Carl Bülow:

Zur Kenntniss des Curtius'schen 4-Bis-(3)-methylpyrazolons.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. November 1903.)

Lässt man, nach Curtius¹⁾, auf ein Molekül Diacetbernsteinsäureester in alkoholischer Lösung zwei Moleküle Hydrazinhydrat einwirken, so erwärmt sich nach wenigen Minuten das Gemisch, und alsbald scheidet sich aus ihm in reichlichen Mengen ein in fast allen

¹⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 519 [1894].