

Alkohol 4.5 g = 57% der Theorie an Naphthocinchoninsäure in Form eines gelblichweißen, leicht und vollständig in Alkalilauge löslichen Krystallpulvers. Die entsprechende carboxylfreie Base krystallisiert aus verdünntem Aceton in prachtvollen, weißen Nadeln und verflüssigt sich bei 152°.

0.1970 g Subst.: 0.6548 g CO₂, 0.0980 g H₂O.

C₂₆H₁₉N. Ber. C 90.39, H 5.55.

Gef. » 90.65, » 5.56.

**593. Alfred Stock und Hans Heynemann:
Die Flüchtigkeit der Bromide des Radiums, Bariums,
Strontiums und Calciums.**

(Eingegangen am 21. Oktober 1909.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche sollten die Frage beantworten, ob sich Radium- und Bariumbromid vorteilhaft durch Sublimation trennen lassen, was unseres Wissens bisher noch nicht probiert worden ist. Bei der Abscheidung des Poloniums vom Wismut hat die fraktionierte Verflüchtigung der Sulfide dem Ehepaar Curie gute Dienste geleistet¹⁾. Reines Radiumbromid wurde von Himstedt und Meyer bei Untersuchungen über die Bildung des Heliums aus Radium²⁾ im Vakuum verdampft.

Wir benutzten bei unseren Experimenten das Vakuum der (Quecksilberluftpumpe³⁾), d. h. einen Druck von etwa 0.02 mm, und maßen bei der Gelegenheit auch die in der Literatur noch nicht verzeichneten Sublimationstemperaturen der Bromide des Bariums, Strontiums und Calciums.

Die Substanzen wurden in einseitig geschlossenen, dünnwandigen Quarzröhren von etwa 8 mm Weite mittels eines elektrischen Widerstandsöfchens erhitzt, welches sehr eng gewickelten Platindraht enthielt und außen reichlich mit Asbest isoliert war, so daß es über seine ganze Länge hin dieselbe Temperatur annahm. Die Drähte des Thermoelementes befanden sich in dem schmalen Raum zwischen dem Quarzrohr und dem durch ein Reagenrohr aus unglasiertem Porzellan gebildeten Innenrohr des Ofens. Des letzteren Temperatur wurde ganz allmählich gesteigert und zwischendurch für längere Zeit,

¹⁾ Compt. rend. **127**, 175 [1898].

²⁾ Ann. d. Phys. [4] **17**, 1005 [1905].

³⁾ Es ist durchaus verkehrt, wie es oft geschieht, ein derartiges »Vakuum« als »absolut« anzusehen.

eine Stunde und mehr, konstant gehalten. Die Temperatur, bei welcher im kalten Teile des Quarzrohres ein leichter, aber deutlicher Beschlag erschien, wurde als Verflüchtigungspunkt abgelesen und alsbald noch einmal kontrolliert, nachdem das Rohr etwas weiter aus dem Ofen herausgezogen war. Die Verflüchtigungspunkte ließen sich bei den verschiedenen Bromiden mit großer Schärfe bestimmen; wir fanden sie für

| | |
|----------------------------|-----------|
| Calciumbromid zu | ca. 720°, |
| Strontiumbromid zu | » 770°, |
| Bariumbromid » | » 820°. |

Die Sublimationstemperaturen der drei Bromide steigen also mit den Atomgewichten der Metalle an, wie es die Schmelzpunkte wahrscheinlich auch tun (CaBr_2 schmilzt bei 760°, BaBr_2 bei 880°¹⁾). Übrigens muß man, um beträchtlichere Mengen der Bromide zu verflüchtigen, ca. 50° über die Temperatur des Sublimationsbeginnes hinausgehen.

Die Versuchsdaten machten wahrscheinlich, daß Radiumbromid im Vakuum der Quecksilberluftpumpe erst oberhalb 900° merklich verdampfen würde. Wir konnten diesen Schluß nicht unmittelbar durch das Experiment prüfen, weil wir kein reines Radiumbromid besaßen. Es standen uns nur radiumhaltige Bariumbromid-Präparate zur Verfügung, deren Radiumgehalt wir nun durch fraktionierte Sublimation zu erhöhen suchten. Es wurden drei Versuchsreihen mit Salzen von sehr verschiedener Zusammensetzung ausgeführt. Bei Versuch 1 enthielt das Bromid ca. $\frac{1}{1000}$, bei 2 ca. $\frac{1}{100}$, bei 3 ca. 6% Radiumbromid.

Versuch 1. Das Salz (mit einem Gehalt von etwa $\frac{1}{1000}$ % Radiumbromid) wurde durch wiederholtes Eindampfen mit wäßriger Bromwasserstoffsäure in reines Bromid übergeführt. Während ein Teil zu einer Kontrollbestimmung seiner Aktivität zurückbehalten wurde, verflüchtigten wir den Rest partiell im Vakuum, indem wir ihn während einiger Stunden im Quarzrohr auf etwa 900° erhitzen. Ein sehr kleiner, durch Eisen bräunlich gefärbter Anteil sublimierte schon bei beginnender Rotglut. Wir trennten das erste Sublimat von dem später Übergehenden, indem wir das Quarzrohr, ehe die Hitze bis zum Maximum gesteigert wurde, etwas weiter aus dem Ofen herauszogen, so daß sich das Sublimat nun an einer anderen Stelle des Rohres absetzte. Nach Unterbrechung des Versuches lösten wir die beiden Sublimata und den Rückstand mit Wasser getrennt aus dem Rohre heraus, dampften die drei Lösungen in Porzellanschälchen

¹⁾ Ruff und Plato, diese Berichte **36**, 2357 [1903].

ein und brachten die bei 100° getrockneten Rückstände zur Wägung. Nachdem sie dann wieder in Wasser aufgenommen worden waren, ermittelten wir ihren Radiumgehalt. Zu dem Zwecke wurden nach der Stärke der Aktivität gewählte Bruchteile der Lösungen in Glaskölbchen gekocht, luftdicht eingeschlossen und darin belassen, bis sich das Gleichgewicht zwischen dem in Lösung befindlichen Radiumsalz und der daraus entstehenden, ihrerseits weiter zerfallenden Emanation eingestellt hatte¹⁾. Die letztere wurde dann durch Luft und Auskochen der Lösung quantitativ in eine Bürette übergetrieben und aus dieser in das mit einer Radiumbromidlösung von bekanntem Gehalt (sie enthielt $0.54 \cdot 10^{-8}$ g Radiumbromid) geeichte Elektroskop übergeführt. Nachdem des letzteren Blättchen durch elektrische Ladung zum Divergieren gebracht waren, wurde die Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher sie zusammenfielen, und daraus die Menge des in der Lösung befindlichen Radiumbromides berechnet. Bei der aus der Kontrollösung entwickelten Emanation betrug die gemessene Zeit (die Differenz zwischen den mittels Fernrohr beobachteten Durchgängen eines Blättchens durch zwei am Elektroskop angebrachte Marken) 40 Sekunden. Bei diesen und den späteren Messungen stellten uns Hr. Privatdozent Dr. Otto Hahn und seine Mitarbeiterin Fr. Dr. Lise Meitner ihre Hilfe und ihre Apparate in liebenswürdigster Weise zur Verfügung, wofür wir ihnen auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Hier folgen die experimentellen Daten des ersten Versuches:

Als Vergleichprobe zurückgehaltenes Bromid: 0.1181 g.

Für den Sublimationsversuch verwendetes Bromid: 0.5364 g.

| | |
|---------------------------|-------------------|
| Erstes Sublimat | 0.0200 g = 3.5 % |
| Zweites » | 0.2369 » = 41.7 » |
| Rückstand | 0.3103 » = 54.7 » |
| Summa | 0.5672 g = 100 % |

Die Gewichtssumme ist um ca. 3 cg höher als die ursprüngliche Substanzmenge, da diese bei 160°, die einzelnen Fraktionen aber wegen der Schwierigkeit, welche die Wägung der scharf getrockneten hygroskopischen Salze in offenen Schalen bietet, nur bei 100° getrocknet waren.

Resultate der elektroskopischen Messungen (die in Klammern gesetzten Zahlen bezeichnen den zur Messung verwendeten Teil der gesamten Lösung):

¹⁾ Wenn die Messung früher erfolgte, so wurde der Gleichgewichtswert berechnet.

| | |
|------------------------------------|-----------------|
| Erstes Sublimat ($1/50$) | 53.8 Sekunden |
| Zweites » ($1/250$) | 19.4 und 19.0 » |
| Rückstand ($1/250$) | 12.4 » 12.5 » |
| Vergleichprobe ($1/200$) | 26.8 » 26.5 » |

In der nachstehenden Tabelle sind die hieraus für die einzelnen Substanzen berechneten Radiumbromid-Mengen in Grammen und Prozenten des gesamten vorhandenen Radiumbromides, sowie der Prozentgehalt der einzelnen Präparate an Radiumbromid zusammengestellt:

| | Radiumbromid | Gehalt an Radiumbromid |
|-----------------|--|------------------------|
| Erstes Sublimat | $0.20 \cdot 10^{-6} \text{ g} = 2.7 \%$ | 0.0010 ‰ |
| Zweites » | $2.81 \cdot 10^{-6} \text{ g} = 38.2 \%$ | 0.0012 » |
| Rückstand | $4.35 \cdot 10^{-6} \text{ g} = 59.1 \%$ | 0.0014 » |
| Gesamtmenge | $7.36 \cdot 10^{-6} \text{ g} = 100 \%$ | 0.0013 g |
| Vergleichprobe | $1.62 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ | 0.0014 » |

Die gute Übereinstimmung zwischen den beiden letzten Zahlen der zweiten Spalte zeigt, wie genau die analytische Methode trotz der kleinen Substanzmengen (zur einzelnen Messung dienten nur Millionstel eines Milligramms Radiumbromid!) arbeitete.

Versuch 2. Das benutzte Salz enthielt etwa $1/100$ ‰ Radiumbromid, also 10-mal mehr als das bei Versuch 1 verwendete. Im übrigen glichen sich beide Versuche bis in alle Einzelheiten, so daß hier nur die Daten angeführt zu werden brauchen:

Als Vergleichprobe zurückgehaltenes Bromid: 0.0763 g.

Für den Sublimationsversuch verwendetes Bromid: 0.1918 g.

| | |
|---|-----------------------------|
| Erstes Sublimat ¹⁾ | 0.0052 g = 2.6 ‰ |
| Zweites » | 0.0303 » = 14.9 » |
| Rückstand | 0.1672 » = 82.5 » |
| Summa | $0.2027 \text{ g} = 100 \%$ |

Die Gewichtssumme ist auch hier, wie bei Versuch 1, wegen der weniger vollständigen Trocknung größer geworden (s. o.).

Resultat der elektroskopischen Messungen:

| | |
|-------------------------------------|-----------------|
| Erstes Sublimat ($1/250$) | 583 Sekunden |
| Zweites » ($1/500$) | 44.5 und 46.2 » |
| Rückstand ($1/1000$) | 8.9 » 8.7 » |
| Vergleichprobe ($1/500$) | 9.1 » 9.3 » |

Daraus berechnet sich folgende Tabelle:

| | Radiumbromid | Gehalt an Radiumbromid |
|-----------------|--|------------------------|
| Erstes Sublimat | sehr wenig | — |
| Zweites » | $0.24 \cdot 10^{-5} \text{ g} = 8.8 \%$ | 0.008 ‰ |
| Rückstand | $2.46 \cdot 10^{-5} \text{ g} = 91.2 \%$ | 0.015 » |
| Gesamtmenge | $2.70 \cdot 10^{-5} \text{ g} = 100 \%$ | 0.014 g |
| Vergleichprobe | $1.18 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ | 0.015 » |

¹⁾ Fast reines Eisenbromid und daher sehr wenig radiumhaltig.

Auch hier beweist die befriedigende Übereinstimmung der Zahlen, welche für den Radiumgehalt der Versuchsubstanz und der Vergleichprobe gefunden wurden, die Zuverlässigkeit der Analysenresultate.

Versuch 3. Das hier benutzte, uns von Hrn. Geh. Rat Miethe freundlichst geliehene Präparat war stark radiumbaltig; es bestand aus 21.5 mg etwa 6 % Radiumbromid enthaltenden Bariumbromides. Die Substanz wurde im dunkel glasierten Porzellanschälchen mehrmals mit reiner, wäßriger Bromwasserstoffsäure eingedampft und in wenig Wasser aufgelöst, wobei eine kleine Menge Unlösliches zurückblieb, das abfiltriert wurde. Der unlösliche Anteil bestand wahrscheinlich aus Radium-Barium-Sulfat und dürfte sich in dem früher in Wasser ganz löslichen Präparat durch den Schwefelgehalt des Hartgummidöschens gebildet haben, in welchem das Salz jahrelang aufgehoben worden war; sein Radiumgehalt entsprach, wie die Messung der Aktivität zeigte, etwa 0.04 mg Radiumbromid.

Das Filtrat hinterließ nach dem Eindampfen einen Rückstand von 21.3 mg. Von ihnen wurden 19.4 mg wie früher im Quarzrohr teilweise verflüchtigt und Sublimat und Rückstand gesondert aus dem Rohre herausgelöst. Letzteres trübte sich an der Stelle, wo das erhitze Salz lag, ohne daß es jedoch dabei sein Gewicht verändert oder nennenswerte Aktivität angenommen hätte.

Die Bestimmung des diesmal viel größeren Radiumgehaltes der Substanzen erfolgte durch Messung der Stärke der von ihnen ausgehenden γ -Strahlen mit dem Elektroskop. α - und β -Strahlen wurden dabei durch ein Bleiblech absorbiert. Als Vergleichsubstanz diente ein Hrn. Dr. Hahn gehörendes Präparat, dessen Radiumgehalt (entsprechend 1.66 mg Radiumbromid) auf thermischem Wege festgelegt war. Weil die Strahlung von Präparaten, welche frisch aus Lösungen hergestellt sind, nur allmählich zu ihrem Maximum anwächst, wurden die Messungen 25 Tage lang fortgesetzt und die — nach dieser Zeit schon fast erreichten — Endwerte graphisch extrapoliert.

So erhielten wir folgende Resultate:

| | Gesamtgewicht | Radiumbromid | Gehalt an Radiumbromid |
|-------------|------------------------|------------------|------------------------|
| Sublimat | 4.3 mg = 22 % | 0.205 mg = 17 % | 4.8 % |
| Rückstand | 15.0 » = 78 » | 0.985 » = 83 » | 6.6 » |
| Gesamtmenge | 19.3 mg = 100 % | 1.190 mg = 100 % | 6.2 % |

Die drei beschriebenen Versuche zeigen

1. daß in der Tat Radiumbromid schwerer flüchtig ist als Bariumbromid,

2. daß man durch partielles Verflüchtigen eines Barium-Radium-Bromid-Gemisches den Rückstand an Radiumsalz anreichern kann.

Die Radiumkonzentrationen im Rückstand und im Sublimat unterscheiden sich um so mehr, je geringer die Menge des letzteren ist. Bei unseren Experimenten war der Unterschied am größten (0.015% gegenüber 0.008%) bei Versuch 2, wo nur 15% der Substanz sublimiert waren, am kleinsten bei Versuch 1 (0.0014% gegenüber 0.0012%), wo 38% verdampften; bei Versuch 3 (verflüchtigter Anteil 22%) hielt er sich in der Mitte (6.6% gegenüber 4.8%).

Möglicherweise genügen diese Differenzen, um die fraktionierte Sublimation für die Darstellung reiner Radiumpräparate vorteilhafter zu machen, als die jetzt wohl ausschließlich benutzte fraktionierte Krystallisation, die besonders langsam fördert, sobald die Radiumkonzentration groß wird. Leider waren wir nicht in der Lage, Experimente hierüber anzustellen, und müssen sie denen überlassen, welche größere Mengen radiumhaltigen Materiales besitzen. Vielleicht führen auch Sublimationsversuche mit anderen Barium-Radium-Salzen zu noch günstigeren Ergebnissen.

594. Fr. Fichter und Franz Rohner: Über die Oxydation von Jod mit Ozon¹⁾.

(Eingegangen am 13. Okt. 1909; mitget. in der Sitzung von Hrn. A. Stähler.)

Schon C. F. Schönbein²⁾ hat beobachtet, daß Jod durch Ozon oxydiert wird, und J. Ogier³⁾ hat als Produkt der Oxydation ein niedriges Jodoxyd erhalten, dessen Zusammensetzung er als J_2O_3 zu erkennen glaubte, und das charakterisiert ist durch die Leichtigkeit, mit der es Wasser an der Luft aufnimmt, zerfließt und unter Abspaltung von Jod und Bildung von Jodsäure zerfällt. Die Schwierigkeit bei Ogiers Darstellungsmethode des Körpers aus erwärmtem trockenem Jod bezw. Joddämpfen und ozonisiertem Sauerstoff lag darin, d.ß verschiedene Oxydationsprodukte neben einander entstanden, und daß bei dem niedrigprozentigen Ozon der damaligen Apparate und der Empfindlichkeit des Stoffes das Ansammeln größerer Mengen kaum gelang. Er selbst spricht die Überzeugung aus, daß sein Produkt ein Gemisch sei und 10—12% Jodsäure enthalte.

¹⁾ Hr. F. Rohner wird die Einzelheiten der Untersuchung in seiner Dissertation ausführlich publizieren.

²⁾ Ber. über die Verh. der Naturf. Ges. in Basel, 7, 23 [1847].

³⁾ Compt. rend. 85, 957 [1877]; 86, 722 [1878].