

löst und unter Kühlung langsam soviel Brom zugefügt, bis ein Überschuß desselben mittels Jodstärke nachweisbar ist. Durch Schütteln mit Sodalösung wird freies Brom und etwa gebildeter Bromwasserstoff entfernt, die Lösung getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Dibrompropylester, der lange Zeit ölig bleibt, erstarrt langsam und wird aus Benzol-Ligroin in Form kaum gefärbter Drusen vom Schmp. 75° erhalten. Der Ester ist leicht in Benzol, in kaltem Äther schwer löslich.

0.0863 g Sbst.: 0.7221 g Ag Br.

$C_{19}H_{15}NO_2Br_2$. Ber. Br 35.63. Gef. Br 35.58.

Verfährt man bei der Bromierung nicht sehr sorgfältig, so bilden sich amorphe, rot gefärbte Produkte, welche das Brom in lockerer Bindung enthalten. Wahrscheinlich handelt es sich um *N*-Bromverbindungen, wie man sie aus der Einwirkung von Brom auf Pyridin und Chinolin her kennt.

7., 8. α -Phenyl-cinchoninsäure- $[\gamma$ -phenyl- β , γ -dibrom-*n*-propyl]-ester und 2-Piperonyl-chinolin-4-carbonsäure- $[\beta$, γ -dibrom-*n*-propyl]-ester

entstehen wie oben beschrieben aus Brom und α -Phenyl-cinchoninsäure-cinnamylester bzw. 2-Piperonyl-chinolin-4-carbonsäure-allyl-ester. Der erstere bildet, aus Äther krystallisiert, weiße Nadeln vom Schmp. 103° , der zweite zeigt den Schmp. 102 — 103° .

326. Erich Ebler und A. J. van Rhyen: Über die Adsorption radioaktiver Substanzen (II).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 25. August 1921.)

Der eine von uns¹⁾ hat schon in einem frühen Stadium der Erforschung der radioaktiven Substanzen darauf hingewiesen, daß dem Verhalten der Radioelemente zu anderen Stoffen in fein verteilter (insbesondere in kolloidalem) Zustände in mehrfacher Hinsicht eine ganz besondere Bedeutung zukommt:

1. Die Kenntnis des chemisch-analytischen Verhaltens der Radioelemente wurde lange Zeit durch die Erscheinungen der Adsorption und

¹⁾ E. Ebler, Ztschr. f. Balneologie 4, 387 [1911/1912]; B. 44, 2332 [1911]; Ch.-Zg. 118, 1094 [1912]; E. Ebler und M. Fellner, Z. a. Ch. 72, 233 [1911] und 73, 1 [1911]; Ztschr. f. Chem. und Industr. d. Kolloide 9, Heft 4 [1911]; E. Ebler und W. Bender, Z. a. Ch. 84, 77 [1913] und Z. Ang. 28, 42 [1915].

des Mitreißens erschwert und hintangehalten. Die chemisch-analytische Behandlung der Radioelemente beruht fast ausschließlich auf Adsorptionserscheinungen.

2. Die Verteilung der Radioelemente in den Gesteinen, insbesondere in den Sedimentgesteinen, natürlichen Wässern und deren Absätzen wird wesentlich durch Adsorptionserscheinungen verursacht.

3. Bei der Gewinnung des Radiums aus den Uranerzen spielen die Adsorptionserscheinungen aus dem Grunde eine große Rolle, weil jedem technischen Verfahren irgendeine analytische Methode zugrunde liegt.

Seit dem Erscheinen jener Arbeiten hat die Kolloidchemie außerordentliche Fortschritte gemacht. Und dieselben Erscheinungen, die früher den Fortschritt der Kenntnis des analytisch-chemischen Verhaltens der Radioelemente hemmten, werden heute zielbewußt zur Erkenntnis des chemischen Verhaltens der Radioelemente benutzt.

Dem Folgenden soll als besonders wesentlich vorausgeschickt werden, daß im Verhalten der Radioelemente zu Kolloiden der kolloidale Zustand der Stoffe keine Richtung gebende Rolle spielt, sondern lediglich die von der chemischen Natur des betreffenden Kolloids und der betreffenden radioaktiven Substanz bewirkte chemische Reaktion gemäß der vergrößerten Oberfläche beschleunigt und die Reaktionsprodukte vermehrt. Denn Kolloide sind nach unserer heutigen Anschauung nicht eine bestimmte chemische Körperklasse, sondern Stoffe in einem bestimmten Zustand feiner Verteilung, in den grundsätzlich alle Stoffe übergeführt werden können, auch wenn unsere derzeitigen Methoden in vielen Fällen noch versagen.

Man muß sich klar sein, daß das chemische Verhalten der Radioelemente in erster Linie von ihrer eigenen und von der chemischen Natur der Stoffe abhängt, mit denen sie zusammengebracht werden. Die Entwicklung der Oberfläche spielt dann erst in zweiter Linie eine Rolle. Diese Rolle kann im Hinblick auf die außerordentlich kleinen Substanzmengen, um die es sich beim Arbeiten mit radioaktiven Substanzen in der Regel handelt, allerdings ausschlaggebend werden, wenn man das Fällungsreagens in festem Zustand mit groß entwickelter Oberfläche (das ist eben die kolloidale Lösung oder das kolloidale Gel) verwendet. Denn das Löslichkeitsprodukt, dessen Überschreitung erst die Verwendung von Reagenzien im echten gelösten Zustande gestattet, wird beim Arbeiten mit radioaktiven Substanzen wegen deren geringen Konzentrationen in den meisten Fällen gar nicht erreicht.

E. Ebler und W. Bender¹⁾ haben bereits deutlich ausgesprochen, daß man die adsorbierende Wirkung des Braunsteins auf Radiumsalze als eine Bildung von schwer löslichem Radiummanganit bzw. Radiumpyromanganit aufzufassen hat; die ebenfalls von E. Ebler und W. Bender beobachtete regelmäßige „Desadsorption“ der Braunstein-Verbindungen des Radiums durch verdünnte Säuren oder Salzlösungen oder auf elektrischem Wege²⁾ spricht ebenfalls stark zugunsten dieser Anschauung.

Die von E. Ebler und M. Fellner³⁾ in vielen Fällen beim Radium, Radioblei, Uran X beobachtete adsorbierende Wirkung kolloidaler Kieselsäuren ist in analoger Weise durch die Bildung schwer löslicher Silicate zu erklären. Es ist also der erste Schritt solcher Adsorptionen stets die Bildung schwer löslicher Umsetzungsprodukte. Daß diese sodann in einer zweiten Phase des Adsorptionsvorgangs auf der groß entwickelten Oberfläche der kolloidalen Substanz gut haften, erklärt sich ohne weiteres aus den Eigenschaften des kolloidalen Zustands. Diese in meinen früheren Arbeiten bereits ausgesprochenen Anschauungen sind inzwischen durch das umfangreiche Untersuchungsmaterial von Fajans und Paneth bestätigt worden⁴⁾.

Insbesondere konnten Horovitz und Paneth zeigen, daß kolloidale Silberhaloide nur solche Radioelemente adsorbieren, die nach ihrer Stellung im Periodischen System schwer lösliche Haloide bilden. Die untersuchten Oxyde adsorbieren in solchen Fällen keine radioaktiven Substanzen, bei denen keine Gelegenheit zur Bildung schwer löslicher Verbindungen gegeben ist. Die von Horovitz und Paneth⁵⁾ auf Grund ihrer Versuche mit geglühtem Chromoxyd (Cr_2O_3) gegebene Verallgemeinerung, „daß alle Oxyde sich ziemlich gleichartig verhalten“, muß angesichts der früher beschriebenen Versuche mit Braunstein und Kieselsäure bezweifelt werden. Bei dem sehr verschiedenen chemischen Charakter, sowohl der verschiedenen Oxyde und Hydroxyde, als auch der verschiedenen Radioelemente kann man im allgemeinen nur sagen, daß solche Oxyde und Hydroxyde, die Neigung haben, als säurebildende Oxyde aufzutreten (wie z. B. Mangansuperoxyd-hydrat), solche Radioelemente aus ihren Lösungen adsorbieren werden, die mit den betreffenden Oxydhydraten schwer lösliche Salze zu bilden imstande sind. Da solche Salze amphoterer Oxyde von Säuren sehr leicht zersetzt werden, wird die adsorbierende Wirkung um so geringer sein, je saurer die Lösung ist. Es folgt aus diesen Anschauungen, daß die gepulverten wasserfreien Oxyde eine viel weniger ausgesprochene adsorbierende Wirkung zeigen können, als die kolloidalen Gele der entsprechenden Hydroxyde; denn die wasserfreien Oxyde vom Typus Cr_2O_3 haben ja in der Regel nicht die Eigenschaft,

¹⁾ Z. a. Ch. 84, 86 [1913].

²⁾ Z. a. Ch. 84, 85 [1913].

³⁾ B. 44, 2332 [1911].

⁴⁾ K. Fajans und P. Beer, B. 46, 3486 [1913]; K. Fajans und F. Richter, B. 48, 700 [1915]; K. Horovitz und F. Paneth, Ph. Ch. 89, 513 [1915]; Jan Step. Wejdaszewski, „Über das Ausfällen einiger radioaktiver Stoffe aus wäßrigen Lösungen“, Inaug.-Dissertat., Freiburg (Schweiz) 1913.

⁵⁾ Ph. Ch. 89, 524 [1915].

durch Addition von Wasser in die Hydroxyde überzugehen, und erst die Hydroxyde sind imstande saure, und damit Metall-Ionen bindende Eigenschaften zu betätigen. Die Entwicklung der Oberfläche allein macht eben nicht die Wirkung aus¹⁾.

Sehr beanstandet muß werden, was Horowitz und Paneth bezüglich der Kieselsäure sagen. Es heißt dort²⁾ wörtlich: „Man braucht sich demnach durch ein Ausfallen von Kieselsäure in den Bestimmungen nicht stören zu lassen. Hr. Prof. Mache hatte die Liebenswürdigkeit, uns mitzuteilen, daß er auf Grund seiner Beobachtungen dieser Schlußfolgerung zustimmen kann; auch einige Messungen sprechen dafür. Mit der Angabe von E. Ebler und M. Fellner³⁾ über die starke Adsorptionswirkung von SiO_2 auf Radium ist sie schwer vereinbar“.

Diese Behauptung ist mit keinerlei Versuchsmaterial belegt. Die Ergebnisse der früher von E. Ebler und M. Fellner⁴⁾ mitgeteilten Versuche müssen daher im vollen Umfange aufrecht erhalten werden. Sie stehen auch, wie gezeigt wurde, im besten Einklang mit dem chemischen Verhalten der Kieselsäure, die in diesem Falle weniger als „Oxyd“, sondern als „Säure“ wirkt, deren Erdalkalisalze in Wasser schwer löslich sind. Selbstverständlich beziehen sich diese früheren Angaben von E. Ebler über die adsorbierenden Eigenschaften der Kieselsäure nicht auf das Oxyd SiO_2 , sondern auf Hydrate des SiO_2 , insbesondere auf Hydrate der ungefähren Zusammensetzung $4\text{SiO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$. Darauf ist in den früheren Abhandlungen stets hingewiesen worden. Auch die Untersuchungen von Jan St. Wojdaszewski⁵⁾ über „das Mitreißen des Radiums aus seinen Lösungen durch Kieselsäure“ bestätigen das Ergebnis der Untersuchungen von E. Ebler und M. Fellner⁶⁾.

1) Horowitz und Paneth (loc. cit.) verwendeten für ihre Versuche pulverförmige geglähte Chromoxyde verschiedener Herkunft. Solche Präparate sind selbst bei feinsten Pulverung noch weit davon entfernt, Kolloide zu sein, sondern geben, mit Flüssigkeiten angerührt, grobe Dispersionen. Es läßt sich denken, daß bei einer weitgehenden Verteilung solcher Oxyde bis zur Teilchengröße fein disperser Systeme die vergrößerte Oberfläche insofern den chemischen Charakter der Oxyde beeinflusst, daß bei einer solchen feinen Verteilung die Oxyd-Teilchen beim Zusammengeben mit wäßrigen Flüssigkeiten hydratisiert werden. Derartig fein verteilte Oxyde wirken, in Wasser verteilt, chemisch wie Hydroxyde. Wir haben Untersuchungen über ganz neuartige Verfahren im Gange, um auf rein mechanischem Wege jeden Stoff in fein disperse Systeme (kolloidale Lösungen) überzuführen. Nach Überwindung noch einiger experimenteller Schwierigkeiten wird es dann von ganz besonderem Interesse sein, zu untersuchen, ob sich bei den Adsorptionserscheinungen auf solche Weise zerstäubte und kolloidal gelöste Oxyde, wie Mangandioxyd, Chromoxyd, Siliciumdioxyd und ähnliche Stoffe anders verhalten als die kolloidalen Lösungen der entsprechenden Hydrate $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{SiO}(\text{OH})_2$.

2) Ph. Ch. 89, 521 [1915]. 3) Z. a. Ch. 73, 1 [1911].

4) loc. cit. 5) loc. cit.

6) Vergl. hierzu E. Ebler und W. Bender, Z. a. Ch. 84, 77 [1913].

Daß die quantitativen Ergebnisse bei Versuchen verschiedener und bei Versuchsreihen einzelner Forscher bisweilen stark voneinander abweichen, liegt einerseits daran, daß die Acidität der Lösungen eine erhebliche Rolle spielt, weil Säure „desadsorbierend“ auf die Adsorptionsverbindungen wirkt, etwa im Sinne des Schemas:



und andererseits daran, daß die verschiedenen benutzten Kieselsäuren und Kieselsäure-Gele undefiniert und in vielen Fällen nicht einmal reproduzierbar sind.

Es gilt hierzu heute noch, was E. Ebler und M. Fellner¹⁾ vor 10 Jahren sagten: »daß es nicht nur die absolute Reinheit und eine bestimmte analytische Zusammensetzung ist, wodurch die adsorbierende Wirkung der Kieselsäure-Gele bedingt wird, sondern daß auch die Oberflächen-Eigenschaften (spezif. Oberfläche), Eintrocknungsgeschwindigkeit, Eintrocknungstemperatur und andere Umstände mitwirken. Es ist daher zurzeit noch nicht möglich, eine bestimmte Vorschrift zur Erzeugung eines in Bezug auf seine adsorbierende Wirkung genau definierten Kieselsäure-Hydrats zu geben.«

Die von Horowitz und Paneth gemachte Bemerkung, daß man sich bei Radium-Bestimmungen in Lösungen durch etwaiges Ausfallen von Kieselsäure nicht stören zu lassen braucht, kann zu schweren Minusfehlern bei den Radium-Bestimmungen nach der Emanationsmethode führen. Nur bei Gegenwart von verhältnismäßig viel Säure findet eine vollständige Weglösung des Radiums von der Kieselsäure statt. Bei Radium-Bestimmungen in sehr kiesel-säurereichen Gesteinen kann man aber nicht viel Salzsäure zufügen, weil dadurch die ganze Lösung gelatiniert und sich nicht mehr auskochen läßt²⁾.

Infolge der unfreiwilligen Unterbrechung dieser Arbeit während des Krieges hatten wir Gelegenheit, eine Kieselsäure-Ausscheidung zu untersuchen, die sich von Juli 1914 bis Mai 1921 in einer zum Auskochen der gebildeten Emanation bereitgestellten Lösung abgeschieden hatte. Es handelte sich um die Radium-Bestimmung in einem Aplit. Etwa 5 g feingepulvertes Material wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben erschöpfend mit 20-proz. Salz-

¹⁾ Z. a. Ch. 73, 30 [1911].

²⁾ Wegen dieser Schwierigkeit der Radium-Bestimmung in schwer löslichen silicatreichen Gesteinen hat E. Ebler (Z. El. Ch. 18, 532 [1912] und Chem. Kalender 1920, II 243) eine Schmelzmethode zur Radium-Bestimmung in Gesteinen angegeben.

säure ausgekocht. Der nicht in Lösung gegangene Hauptteil wurde nach dem Abfiltrieren mit Flußsäure unter Zusatz von konz. Salzsäure mehrmals abgeraucht. Es bleibt eine starke Säurelösung zurück, die nicht ganz klar ist. Zu ihr wurde eine Lösung von 1 g Bariumchlorid in wenig ccm Wasser gefügt und sodann in der Siedehitze mit einem Überschuß von Schwefelsäure das gesamte Bariumsulfat zur Mitnahme des Radiums ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit Soda und Pottasche geschmolzen, die Schmelze bis zum Verschwinden der Sulfat-Reaktion mit Wasser ausgelaugt und gewaschen und der Rückstand in Salzsäure gelöst. Diese Lösung wurde mit der zuerst erhaltenen Salzsäure-Lösung vereinigt und auf 500 ccm verdünnt. Aus dieser Lösung schied sich im Laufe der Zeit Kieselsäure ab. Die Lösung wurde durch ein Trockenfilter filtriert. Vom Filtrat wurden 200 ccm zur Radium-Bestimmung verwendet. Die auf dem Filter befindliche Kieselsäure wurde mit ungefähr 100 ccm Wasser nachgewaschen. Der Kieselsäure-Rückstand wurde getrocknet, geglüht (er wog etwa 2 g) und mit Soda und Pottasche geschmolzen. Die Schmelze löste sich klar in Wasser. Nach dem Abstumpfen des großen Überschusses von Soda und Pottasche mit Salzsäure wurde auf 500 ccm aufgefüllt. In 200 ccm wurde nach der Emanationsmethode das Radium bestimmt. Die Bestimmungen hatten folgende Ergebnisse:

Tabelle 1.

Versuchs- Bezeichn.	Material 5.534 g Aplit	Ange- wandte Menge	Ra-Gehalt, gemessen in g	Ra-Gehalt ent-pr. 5.534 g Aplit in g	Ra-Gehalt in % des gesamten Ra-Gehalt.	Ra-Gehalt des Aplits in %
210/43	abgeschiedene Kieselsäure	200 ccm von 500 ccm	0.28.10 ⁻¹¹	0.7.10 ⁻¹¹	20.4	6.35 · 10 ⁻¹⁰
	Aplit-Lösung	200 ccm von 500 ccm	1.14.10 ⁻¹¹	2.85.10 ⁻¹¹	79.6	

Gelegentlich einer ebenso durchgeführten Radium-Bestimmung in einem Granit fand ebenfalls eine Kieselsäure-Ausscheidung statt, die in derselben Weise gesondert untersucht wurde; die Untersuchung hatte folgende Ergebnisse:

Tabelle 2.

Versuchs- Bezeichn.	Material 13 3594 g Granit	Ange- wandte Menge	Ra-Gehalt, gemessen in g	Ra-Gehalt entspr. 13 3594 g Granit in g	Ra-Gehalt in % des Gesamt- Ra-Gehalt	Ra-Gehalt des Granits in %
210/44	Granit- Lösung	250 ccm von 500 ccm	1.3.10 ⁻¹¹	2.6.10 ⁻¹¹	68.5	2.8 · 10 ⁻¹⁰
	abgesch. Kiesels.	250 ccm von 500 ccm	0.6.10 ⁻¹¹	1.2.10 ⁻¹¹	31.5	

Diese Feststellungen bestätigen das oben bezüglich der Kieselsäure Gesagte, sowie die früher veröffentlichten Angaben.

Für die oben ausgesprochene Auffassung der Adsorptionserscheinungen aus Lösungen als chemische Reaktionen zwischen Adsorbens und Adsorbiertem sind die mannigfach bekannten Adsorptionswirkungen der Kohle eine Störung; denn es läßt sich eine chemische Beziehung zwischen dem Kohlenstoff und den adsorbierten Stoffen nicht feststellen. Es ist aber auffallend, daß für die Zwecke der präparativen Chemie besondere Kohlenstoffarten (Tierkohle, Blutkohle, bestimmte Sorten Holzkohle) empfohlen werden, die sich keineswegs durch besondere Reinheit auszeichnen, sondern ihrer Herkunft und Darstellung nach neben dem Kohlenstoff beträchtliche Mengen fremder Stoffe enthalten. Diese letzteren befinden sich allerdings im Zustand einer außerordentlich feinen Verteilung in oder auf einem feinmaschigen Kohlenstoffgerüst. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die stark adsorbierende Wirkung jener aus der präparativen Chemie bekannten wirksamen Kohlenpräparate gar nicht auf einer Wirkung des Kohlenstoffs, sondern ebenfalls in erster Linie auf einer chemischen Reaktion des adsorbierten Stoffes mit den Verunreinigungen der Kohle beruht, und daß das Ergebnis dieser Reaktion in Bezug auf Bildungsgeschwindigkeit und Menge der Reaktionsprodukte durch die außerordentlich feine Verteilung der Verunreinigungen der Kohle gefördert wird. Der Kohlenstoff spielt also nach dieser Auffassung nur die Rolle eines Gerüstmaterials und hat mit dem eigentlichen chemischen Vorgang nichts zu tun¹⁾.

¹⁾ Wir beschränken diese Auffassung ausdrücklich auf das adsorbierende Verhalten der Kohle in Flüssigkeiten; die bekannte Adsorptionswirkung gewisser Kohlenarten auf Gase schließen wir von unseren Betrachtungen aus.

In der Chemie der Radioelemente spielt die Adsorption des Urans X durch Kohle eine gewisse Rolle, da sie eine weitgehende Anreicherung von uranfreiem Uran X gestattet. Die Methode ist von H. Becquerel¹⁾ für Tierkohle und von M. Levin²⁾ für Ruß ausgearbeitet worden. Sie beruht auf der Adsorption des Urans X aus Uran-X-Uran-Lösungen durch die Kohle und der nachherigen Verbrennung des Kohlenstoffs. Die Aufnahme des Urans X durch Kohle ist von A. Ritzel eingehend untersucht worden. Dabei wurde festgestellt, daß diese Aufnahme teils durch „Adsorption“, teils durch „Absorption“ stattfindet, und daß sowohl die Lage des sich zuletzt einstellenden Gleichgewichtes, als auch dessen Einstellungsgeschwindigkeit außerordentlich abhängig von den Beimengungen, und insbesondere von den radioaktiven Beimengungen, des Urans X ist.

Der Adsorption des Urans X an Kohle widmeten auch Freundlich und H. Kaempfer eine umfangreiche Arbeit³⁾.

Sie stellten ebenfalls fest, daß die Adsorption des Urans X an Tierkohle durch kleine Beimengungen von Fremdstoffen gestört wird. Sie konnten aber zeigen, daß solche die Adsorption des Urans X verhindernden Stoffe keineswegs, wie Soddy behauptete, Thorium oder Isotope des Thoriums sein müssen. Der Kernpunkt der Frage aber, ob sich der Kohlenstoff als solcher an der Adsorption des Urans X beteiligt, ist weder von Ritzel, noch von Freundlich und Kaempfer, noch von Soddy in den Kreis der Untersuchungen gezogen worden. Denn alle die genannten Forscher arbeiteten mit »Tierkohle«, die ein durchaus undefiniertes Gemisch von Kohlenstoff mit einer beträchtlichen Menge verschiedener Beimengungen ist.

Da sich das Uran X durch seine durchdringende β - + γ -Strahlung bestimmen und sich dadurch von dem nur α -Strahlen aus sendenden Uran (Uran I + Uran II) leicht unterscheiden läßt, ist die Adsorption des Urans X aus den Uran X, Uran I und Uran II enthaltenden gewöhnlichen Uranlösungen ein ausgezeichnetes Hilfsmittel, um die adsorbierende Wirkung von Kohle näher zu studieren.

Es wurde hierzu wieder die Arbeitsweise und Versuchsanordnung angewendet, wie sie früher von E. Ebler und M. Fellner⁴⁾

¹⁾ C. r. 141, II 85 [1905].

²⁾ Phys. Ztschr. 8, 129, 585 [1907].

³⁾ Ph. Ch. 90, 681 [1915].

⁴⁾ Z. a. Ch. 73, 5 und 27 [1911].

gelegentlich ihrer Studien über die Adsorption des Urans X durch Kieselsäure beschrieben wurde¹⁾).

Herstellung reiner Kohle (Versuchs-Nr. 207/21).

Es wurde aus reinstem Rohrzucker (Hutzucker), der nur 0.01 % mineralische Bestandteile enthielt, durch Verkohlung ganz reine Kohle hergestellt: Hierzu wurde der Zucker in Portionen von je 30–40 g im Luftbad in einer Porzellanschale möglichst weitgehend verkohlt und die erhaltene Masse in einer Reibschale unter Zusatz von Wasser grob gepulvert. Die Masse wurde mit Wasser gewaschen, bis das Wasser farblos abließ, und dann der Rückstand bei 105° getrocknet. Diese Kohle wurde in einseitig offenen Glasröhren 3 Stdn. auf Rotglut erhitzt. Die erhaltene Kohle wurde feinst gepulvert und durch drei Siebe²⁾ in drei Feinheitsgrade zerlegt.

1. Sehr fein: Durchlauf durch Sieb VI.
2. Mittelfein: Rückstand auf Sieb VI; Durchlauf durch Sieb V.
3. Fein: Rückstand auf Sieb IV.

Uran-X-Uran-Lösung.

Es wurde eine Uranylнитrat-Lösung verwendet, die etwa 100 g Uranylнитrat im Liter enthielt. In je 5 ccm wurden Uranbestimmungen durch Fällen als Ammoniumuranat, Glühen und Reduzieren des U_3O_8 zu UO_2 und Wägen des letzteren ausgeführt. Zwei derartige Bestimmungen (Versuchs-Nr. 207/40) ergaben im Mittel 0.2663 g UO_2 in 5 ccm Lösung; dies entspricht 98.96 g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in einem Liter. Zur Ausführung der Adsorptionsversuche wurden je 25 ccm dieser Uranlösung stets mit dem oben beschriebenen Präparat reiner Kohle und zum Vergleich mit käuflichen Proben von »Tierkohle« und »Blutkohle« in Glasgefäßen der nebenstehenden Form (Fig. 1) zusammengebracht. Sodann wurde das Glasgefäß an der verengten Stelle abgeschmolzen. Die in dieser Weise vorbereiteten Röhren wurden dann bei bestimmter Temperatur während einer bestimmten Zeitdauer paarweise geschüttelt. Nach Beendigung des Schüttelns wurde durch Zentrifugieren die Kohle von der überstehenden klaren Lösung getrennt.

Zur elektrometrischen Messung wurde stets ein bestimmter Teil der Lösung in flachen Glasschalen eingedampft. Dabei wurde

¹⁾ Die im Folgenden mit Uran X und Bariumsulfat beschriebenen Versuche sind zum Teil in den Jahren 1913–1914 im Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg auf Anregung von E. Ebler von Hrn. Oskar Buch ausgeführt worden. Die Arbeit des Hrn. Buch wurde während des Krieges unterbrochen und konnte von ihm aus äußeren Umständen nicht mehr zu Ende geführt werden.

²⁾ Siebe Nr. VI, V, IV der Pharmakop. German.

darauf geachtet, stets dieselbe Oberfläche und Schichtdicke des Eindampfrückstandes zu erzielen.



Fig. 1.

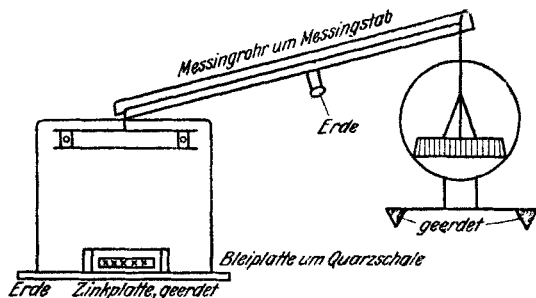


Fig. 2.

Die α -Strahlen des Urans werden bei dieser Versuchsanordnung vollständig zurückgehalten, wie folgende Überlegung zeigt: Die Reichweiten der α -Strahlen des Urans I bzw. Uran II betragen bei 15° in Luft von 760 mm Druck 2.5 bzw. 2.9 cm. Das Luftäquivalent für $1\mu (= 10^{-4} \text{ cm})$ Aluminium beträgt im Mittel 0.17 cm Luft. Die $1/50$ mm Aluminium für die Abbremsung der α -Strahlen entsprechende Luftlänge ist also 3.4 cm und genügt mithin, um die α -Strahlen des Urans I und II zurückzuhalten.

Die Kohle wurde filtriert, kurz mit etwas kaltem Wasser nachgewaschen, getrocknet und in flachen Schalen verbrannt. Wegen der nicht unbeträchtlichen Zerfallsgeschwindigkeit des Urans X wurden die elektrometrischen Messungen möglichst bald nach der Trennung bzw. Verarbeitung der beiden Bestandteile vorgenommen. Zur Feststellung der Verteilung des Urans X auf die Kohle und die abgegossene Flüssigkeit wurde in einer Ionisierungskammer der Sättigungstrom gemessen, der von der durch $1/50$ mm dickes Aluminiumblatt hindurchgegangenen Strahlung unterhalten wurde. Wegen der großen Anzahl der auszuführenden Bestimmungen wurde darauf verzichtet, die durchgehende β - γ -Strahlung mit verschiedenen dicken Aluminiumfiltern zu messen und die Strahlung logarithmisch auf die Schichtdicke 0 zu extrapolieren. Da stets in derselben Weise mit derselben Lösungsmenge in Schalen mit gleicher Fläche und mit demselben Aluminiumblatt, bei gleichbleibender Kapazität des Systems gearbeitet wurde, sind die auf diese vereinfachte Weise erhaltene Werte vergleichbar und geben ein relatives Maß für die in der Lösung verbliebenen Uran X-Mengen. Die Fig. 2 veranschaulicht die Versuchsanordnung. Die Tabelle 3 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Man sieht aus der Tabelle, daß die verschiedenen Sorten reiner Kohle auch bei Verwendung relativ großer Mengen und bei sehr langer Schütteldauer keineswegs eine besonders große auswählende Adsorptionswirkung auf das Uran X ausüben. Hingegen ist ersichtlich, daß die »Tier-« und »Blutkohlen«, die sich durch erhebliche Verunreinigungen auszeichnen, unter denselben Versuchsbedingungen eine starke selektive Adsorption auf das Uran X ausüben. Es ist mithin der Schluß berechtigt, daß die Adsorptionswirkung dieser Kohlensorten auf ihren Verunreinigungen beruht und weder mit der Chemie, noch mit der Struktur des Kohlenstoffs selbst etwas zu tun hat. Die Struktur des Kohlenstoffs spielt bei den adsorbierenden Kohlensorten nur in sofern eine Rolle zweiten Grades, als sie den eigentlich adsorbierenden Stoffen zur Entwicklung einer großen Oberfläche verhilft. Es war in diesem Zusammenhang von Interesse zu prüfen, wie sich die reinen Kohlensorten verhalten, nachdem man sie mit den Extrakten von Tier- und Blutkohle behandelt hat.

Zu diesem Zwecke wurden je etwa 50 g »Tierkohle« und »Blutkohle« mit Wasser, bezw. verd. Säure (50 ccm HCl + 5 ccm HNO₃ + 500 ccm H₂O) ausgekocht. Die Filtrate der Auskochungen wurden eingedampft und die erhaltenen Rückstände gelinde geglüht. Sie bestanden im wesentlichen aus Phosphaten und Chloriden des Natriums und Calciums. Ihre Menge betrug durchschnittlich 10 % vom Gewicht der Kohle. In etwa diesem Verhältnis wurden die Rückstände mit reiner Kohle innigst vermischt, und mit diesen Mischungen wurden dann die Adsorptionsversuche der oben beschriebenen Art angestellt. Sie hatten das aus Tabelle 4 ersichtliche Ergebnis.

Man erkennt aus diesen Versuchen, daß es die Verunreinigungen der »Tierkohle« und »Blutkohle« sind, die der reinen Kohle die Fähigkeit verleihen, Uran X zu adsorbieren.

Die Adsorption des Radiums an Bariumsulfat.

Diese ist von ganz besonderem Interesse für die analytische Chemie und die Technologie des Radiums. Denn die stets in der analytischen Chemie und Technologie angewandte Abscheidung des Radiums durch sogenannte »Fällung« als schwer lösliches Radiumsulfat ist gar keine Fällung im gewöhnlichen Sinne der analytischen Chemie. Das Löslichkeitsprodukt:



wird wegen der Kleinheit des Faktors $C_{\text{Ra}^{2+}}$ in den meisten Fällen gar nicht erreicht. Abgesehen von den seltenen Fällen des chemi-

Tabelle 3.

Versuchs- Bezeichnung 207	Kohlenmenge und -sorte	Schüttel- daner in Stunden	Strahlung in Volt $\frac{1}{60}$ mm Al-Blatt, hervorgerufen durch:		einged. Rückstand der mit Kohle behandelten Lösung		auf Adsorbens	auf Lösung	
			Veraschungs- rückstand der Kohle	20 ccm gemessen	25 ccm aus der vor- berg. Spalte berechnet	20 ccm gemessen			25 ccm aus der vor- berg. Spalte berechnet
29	1 g Kohle	4	0.58	1.31	1.64	26.1	73.9		
29	1 » »	4	0.70	1.35	1.68	29.4	70.6		
34	1 » »	4	0.32	3.09	3.86	7.6	92.4		
34	1 » »	17	0.38	3.13	3.9	8.8	91.2		
38	1 » »	17	0.62	3.10	3.87	13.8	86.2		
35	1 » »	18	0.39	3.23	4.03	8.8	91.2		
36	1 » »	48	0.47	2.39	3.65	11.4	88.6		
35	1 » »	52	0.68	1.88	2.55	22.2	77.8		
31	1 » »	1	0.70	3.44	4.29	14.02	85.08		
31	1 » »	4	0.91	3.22	4.01	18.5	81.5		
32	1 » »	47	0.26	3.29	4.11	5.9	91.4		
33	1 » »	22	0.15	3.57	4.46	3.2	96.8		
41	2 » »	95	0.46	2.45	3.06	13.06	86.94		
41	5 » »	23	0.40	2.76	3.44	14.1	85.9		
44	5 » »	161	0.52	2.48	3.10	14.3	85.7		
39	0.1 g Tierkohle	1	2.44	0.50	0.62	79.7	20.3		
38	1 » »	1	3.66	0.07	0.08	97.8	2.2		
39	0.1 » Blatkohle	1	2.93	0.25	0.31	94.3	5.7		
37	1 » »	4	3.13	0.16	0.20	93.9	6.1		

schen Arbeitens mit reinen oder hochkonzentrierten Radiumsalzen ist diese Fällung des Radiums als Sulfat nichts anderes als eine Adsorption — ein Mitreißen — des Radiums durch Bariumsulfat. Diese seit der Entdeckung des Radiums stets benutzte, scheinbar selbstverständliche Reaktion ist mithin gar nicht so einfach und selbstverständlich, wie sie zunächst den Anschein hat. Horowitz und Paneth¹⁾ haben durch Schütteln von festem Bariumsulfat mit Radiumlösungen gezeigt, daß es sich hier tatsächlich um eine Adsorption des Radiumsulfats auf Bariumsulfat handelt. Die von ihnen festgestellte, sehr vollständige Adsorption steht im besten Einklang mit der Schwerlöslichkeit des Radiumsulfats und den auf S. 2897 ff. dieser Arbeit ausführlich behandelten Anschauungen über die Adsorption, welche die Bildung schwer löslicher Adsorptionsverbindungen zur Voraussetzung hat.

Bei Parsons, Moore und Lind²⁾ findet sich die Angabe, daß zur vollständigen Ausfällung des Radiums als Sulfat ein sehr großer Überschuß von Barium notwendig sei, ohne daß diese Bemerkung mit Zahlen näher belegt wird. Wegen der Wichtigkeit dieser Angelegenheit haben wir diese Frage erneut geprüft und sind zu dem Ergebnis gekommen, daß es zur vollständigen Ausfällung des Radiums als Sulfat, bei gleichzeitig ausfallendem Bariumsulfat in erster Linie notwendig ist, daß das vorhandene Barium vollständig ausgefällt wird.

Fällt man aus einer Barium und Radium enthaltenden Lösung mit unzureichenden Mengen Schwefelsäure nur einen Teil des Bariums als Sulfat aus, so wird auch nur ein Teil des Radiums gefällt; auch dann, wenn der ausgefällte Teil des Bariums sehr erheblich viel größer, als die gesamte Radium-Menge ist. Man kann sagen, daß bei der unvollständigen Sulfatfällung durch große Barium-Überschüsse sich das Radium ungefähr in demselben Verhältnis auf Niederschlag und Lösung verteilt wie das Barium.

Zu den Versuchen wurde eine Radium-Bariumchlorid-Lösung verwendet, deren Analyse ein Gehalt von $2.6 \cdot 10^{-7}$ g Radium-Element im Liter und 18.98 g Bariumsulfat pro Liter ergab. Dies entspricht einer in Bezug auf Barium 0.1627-normalen Lösung. Zur Fällung des Bariums und Radiums wurde eine ca. $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 -Lösung bereitet. Eine genaue Titration dieser Schwefelsäure-Lösung ergab eine Normalität von 0.106. Zur vollständigen Ausfällung des Bariums ist also das jeweils 1.526-fache Volumen der Schwefelsäure-Lösung gerade ausreichend; mithin genügen zur vollständigen

¹⁾ Ph. Ch. 89, 513 [1915].

²⁾ Bulletin 104, Mineral Technology 12 „Department of the Interior, Bureau of mines“, S. 92.

Tabelle 4.

Versuchs- Be- zeichnung 207	Art der Kohle	Zusatz	Uran- Lösung	Schüttel- dauer in Stunden	Durch $\frac{1}{50}$ mm Al-Blatt gemessene Strahlung in $\frac{\text{Volt}}{\text{Min.}}$			Verteilung des Uran X in Prozenten der gesamten Uran-X-Menge	
					25 cem der ursprüngl. Uran-Lösung	20 cem der mit Kohle behandelten Lösung	der abgeschie- denen Kohle nach Veraschung	auf Adsorbens	auf Lösung
45	Reine Kohle II 1.25 g	Eindampf- rückstand des Wasser- anzuges von Tierkohle 1.25 g	25 cem	26	3.86	0.506	2.505	88.1	16.9
46	Reine Kohle II 2.5 g	Eindampf- rückstand des HCl-Aus- zuges von Tierkohle 1.25 g	25 cem	23	3.86	0.66	2.6	79.7	20.3
47	Reine Kohle II 0.25 g	Eindampf- Rückstand des HCl-Aus- zuges von Tierkohle 0.125 g	25 cem	30	3.86	0.498	2.781	84.8	15.2

Fällung des Bariums aus 50 ccm der Radium-Barium-Lösung genau 76.3 ccm der Schwefelsäure-Lösung.

Die Versuche wurden nun in der Weise vorgenommen, daß aus je 50 ccm der Radium-Barium-Lösung durch Fällen mit 5-mal, 1-mal, 0.7-mal, 0.5-mal, 0.3-mal und 0.1-mal 76.3 ccm entsprechenden Mengen der Schwefelsäure das Sulfat ausgefällt wurde. Zur Kontrolle wurde es in einigen Fällen gewogen. Sowohl in dem abfiltrierten Sulfat-Niederschlag nach der Aufschließung mit Soda, als auch in dem Filtrat vom Sulfat-Niederschlag wurde nach der Emanationsmethode das Radium bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß das Radium erst dann vollständig mit dem Bariumsulfat ausgefällt wird, wenn auch das gesamte Barium niedergeschlagen ist. Bei dem letzten Versuch (Nr. 207/67) beträgt die Bariummenge etwa das 10-Millionenfache der vorhandenen Radiummenge, und trotzdem ist nur $\frac{1}{5}$ des Radiums niedergeschlagen worden. Man konnte zunächst vermuten, daß sich das Radium nach dem Verteilungssatz zwischen fester und flüssiger Phase verteilen würde; ein Blick auf die Tabelle 6 zeigt jedoch, daß dies nicht der Fall ist; denn das Verhältnis $C_1:C_2$ der Konzentrationen des Radiums in der festen Phase, C_1 , und in der Flüssigkeit, C_2 , ist auch nicht annähernd ein konstantes.

Tabelle 5.

Fällung von 50 ccm 0.1627-n.-Ba-Ra Cl_2 -Lösung ($2.6 \cdot 10^{-7}$ g Ra pro Liter) durch unzureichende Mengen 0.106-n. H_2SO_4 -Lösung (50 ccm der Barium-Lösung sind äquivalent 76.3 ccm der H_2SO_4 -Lösung).

Versuchs- Bezeichnung	Angewandte Menge H_2SO_4 in ccm	Erhalt. Ba SO_4 in g	Prozentsatz des aus- gefällten Ba SO_4 vom Gesamt-Ba SO_4	Ra-Gehalt des Ba SO_4 in g Ra-Element	Ra im Filtrat in g Ra-Element	Ra-Gehalt i. Nieder- schlag in Prozenten vom Gesamt-Radium	Ra-Gehalt im Filtrat in Prozenten vom Gesamt-Radium
207							
61	76.3 . 5	0.9497	100	$1.27 \cdot 10^{-8}$	$0.016 \cdot 10^{-8}$	99.2	0.8
62	76.3 . 1	0.8898	93.6	$1.22 \cdot 10^{-8}$	$0.045 \cdot 10^{-8}$	96.2	3.8
66	76.3 . 0.7	0.6299	66.3	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$0.295 \cdot 10^{-8}$	77.2	22.8
64	76.3 . 0.5	0.4474	47.1	$0.71 \cdot 10^{-8}$	$0.54 \cdot 10^{-8}$	56.5	43.5
65	76.3 . 0.3	0.2609	27.4	$0.51 \cdot 10^{-8}$	$0.79 \cdot 10^{-8}$	39.2	60.8
67	76.3 . 0.1	0.0950	—	$0.29 \cdot 10^{-8}$	$1.101 \cdot 10^{-8}$	22.3	77.7

Tabelle 6.

Menge der Lösung in cem	Gemessener Ra-Gehalt in Lösung in g Ra-El.	ausgefälltes BaSO ₄ in g	Ra Gehalt im Niederschl. in g Ra-El.	Ra-Konzentration im ausgef. BaSO ₄ in Prozenten Ra-El. bezogen auf die BaSO ₄ -Menge. C ₁	Ra-Konzentration im Filtrat in Proz. Ra-El. bezogen auf das gesamte Filtrat. C ₂	Ra-Konzentrat. im Filtrat in Prozenten Ra-El. bezogen auf das im Filtrat vorhand. Ba (als BaSO ₄) = C ₃	C ₁ / C ₃	C ₂ / C ₁
88.125	0.016 · 10 ⁻⁸	0.9497	1.27 · 10 ⁻⁸	133.8 · 10 ⁻⁸	0.0182 · 10 ⁻⁸	— ¹⁾	7365.0	— ¹⁾
57.63	0.045 · 10 ⁻⁸	0.8898	1.22 · 10 ⁻⁸	137.1 · 10 ⁻⁸	0.0781 · 10 ⁻⁸	74.74 · 10 ⁻⁸	1576.0	0.5453
103.38	0.295 · 10 ⁻⁸	0.6299	1.0 · 10 ⁻⁸	158.8 · 10 ⁻⁸	0.2853 · 10 ⁻⁸	921.7 · 10 ⁻⁸	556.7	5.803
88.13	0.54 · 10 ⁻⁸	0.4474	0.71 · 10 ⁻⁸	158.7 · 10 ⁻⁸	0.6128 · 10 ⁻⁸	107.4 · 10 ⁻⁸	259.0	0.6769
72.88	0.79 · 10 ⁻⁸	0.2609	0.51 · 10 ⁻⁸	195.4 · 10 ⁻⁸	1.084 · 10 ⁻⁸	114.7 · 10 ⁻⁸	180.2	0.5866
57.63	1.101 · 10 ⁻⁸	0.095	0.29 · 10 ⁻⁸	305.3 · 10 ⁻⁸	1.911 · 10 ⁻⁸	128.7 · 10 ⁻⁸	159.7	0.4218

1) Hier wurde alles Barium als Bariumsulfat mit 5-fachem Überschuß von Schwefelsäure ausgefällt.

Hingegen ergibt sich, wie ebenfalls aus Tabelle 6 ersichtlich, in einigen Fällen eine Annäherung an eine Konstanz (mit Ausnahme eines offenbar durch Versuchsfehler ausfallenden Punktes) des Verhältnisses C₃:C₁, d. h. der Konzentrationen des Radiums in der festen und der flüssigen Phase, bezogen auf die in beiden Phasen vorhandene Barium-Menge. Dies zeigt, daß hier sich, außer einer Verteilung nach dem Verteilungssatz, auch chemische Einflüsse geltend machen. Auch die Adsorptionsisotherme¹⁾ läßt sich aus den Zahlen der Tabelle 6 nicht konstruieren, denn bei der graphischen Darstellung der Beziehung log C₁ — log C₂ ergibt sich keine gerade Linie, sondern eine stetig verlaufende Kurve. Die Fig. 3 zeigt diese Kurve²⁾. Die Adsorptionsfrage im allgemeinen wird durch die Ausdehnung und Variierung derartiger Versuchsreihen wesentlich gefördert werden. Wir beabsichtigen daher, diese Versuche in der

1) Freundlich, Capillarchemie, Leipzig [1909], S. 146.

2) Auch hier fällt der eine Punkt etwas heraus.

Weise zu ergänzen und zu erweitern, daß erstens konstante Mengen Schwefelsäure mit wechselnden Überschüssen von Barium-Radiumchlorid-Lösungen bei konstanter Temperatur gefällt, und zweitens gefälltes Bariumsulfat mit wechselnden Überschüssen von Barium-Radiumchlorid-Lösungen bei konstanter Temperatur geschüttelt werden. Insbesondere wird es auch notwendig sein festzustellen, ob und in welcher Menge einmal gefälltes Barium-Radiumsulfat beim Schütteln mit Bariumchlorid-Lösungen an diese Radium abgibt.

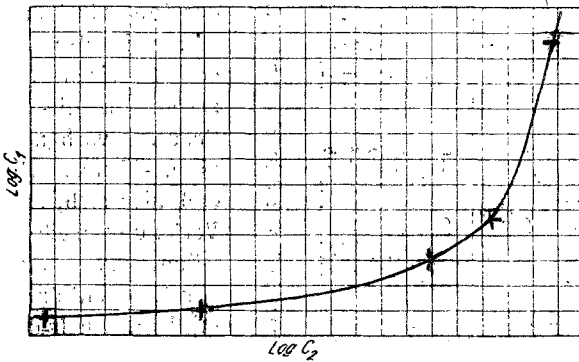


Fig. 3.

327. K. Fries und W. Lohmann:
Untersuchungen in der Reihe des 2-Methyl-naphthalins.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig].

(Eingegangen am 7. September 1921.)

Untersuchungen des einen von uns über das 1-Methyl-2-naphthol¹⁾ führten zu Ergebnissen, aus denen hervorgeht, daß bei diesem Homologen des β -Naphthols die Neigung, in Abkömmlinge des 1.2-Dihydro-naphthalins überzugehen, noch größer ist als bei der Mutterverbindung.

Schon durch Autoxydation entsteht das 1-Oxy-1-methyl-2-oxo-[1.2-dihydro-naphthalin]; mit Chlor bildet sich das 1-Chlor-1-methyl-2-oxo-[1.2-dihydro-naphthalin], mit salpetriger Säure²⁾ 1 Nitro-1-methyl-2-oxo-[1.2-dihydro-naphthalin].

¹⁾ Fries und Hübner, B. 39, 435 [1906].

²⁾ Unter besonderen Bedingungen angewandt, führt dieses Reagens zu einem stickstoff-freien Oxydationsprodukt, das sich durch Reduktion leicht