

Beim Ringschluß dieser Verbindung durch Phosphorpentoxyd bildete sich in 34-proz. Ausbeute 5-Methyl-3.4-dihydro-isochinolin, dessen Pikrat bei 182—183° unt. Zers. schmolz.

3.092 mg Sbst.: 5.796 mg CO<sub>2</sub>, 1.033 mg H<sub>2</sub>O (Pregl). — 2.514 mg Sbst.: 0.343 ccm N (23°, 740 mm) (Pregl).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 51.33, H 3.77, N 14.97. Gef. C 51.12, H 3.74, N 15.01.

Die Dehydrierung verlief bei 3-stdg. Erhitzen auf 190° mit 88-proz. Ausbeute.

Das Pikrat des erhaltenen 5-Methyl-isochinolins schmolz bei 235—236°.

3.383 mg Sbst.: 6.391 mg CO<sub>2</sub>, 1.025 mg H<sub>2</sub>O (Pregl). — 2.836 mg Sbst.: 0.385 ccm N (24°, 749 mm) (Pregl).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 51.60, H 3.25, N 15.06. Gef. C 51.52, H 3.39, N 15.07.

1.5-Dimethyl-3.4-dihydro-isochinolin und 1.5-Dimethyl-isochinolin.

N-Acetyl-Derivat des  $\alpha$ -o-Tolyl- $\beta$ -amino-äthans: Diese Verbindung wurde durch 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-stdg. Erhitzen von 2.45 g Amin mit 2.45 g wasserfreier Essigsäure auf 160—170° und darauffolgende Hochvakuum-Destillation als farbloses Öl in 96-proz. Ausbeute gewonnen.

3.412 mg Sbst.: 0.236 ccm N (20°, 752 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ON. Ber. N 7.91. Gef. N 7.81.

Der Ringschluß des Amids zum 1.5-Dimethyl-3.4-dihydro-isochinolin verlief mit 59-proz. Ausbeute.

Das Pikrat dieser Base schmolz bei 182—184° unter vorangehendem Sintern.

3.290 mg Sbst.: 6.343 mg CO<sub>2</sub>, 1.272 mg H<sub>2</sub>O. — 2.750 mg Sbst.: 0.353 ccm N (20°, 750 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 52.55, H 4.16, N 14.43. Gef. C 52.58, H 4.33, N 14.46.

Die Dehydrierung der Dihydro-base zum 1.5-Dimethyl-isochinolin erfolgte mit 96-proz. Ausbeute.

Das Pikrat zeigte den Schmp. 230—231° (unt. Zers.).

2.995 mg Sbst.: 5.808 mg CO<sub>2</sub>, 0.995 mg H<sub>2</sub>O. — 2.565 mg Sbst.: 0.342 ccm N (22°, 733 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 52.83, H 3.66, N 14.51. Gef. C 52.81, 3.72, N 14.62.

Die aus dem Pikrat gewonnene freie Base schmolz nach dem Umlösen aus Petroläther bei 97—98°.

## 18. Otto Erbacher:

### Löslichkeits-Bestimmungen einiger Radiumsalze.

[Ausd. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, chem.-radioakt. Abteil., Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 26. November 1929.)

#### 1. Einleitung.

Die Trennung des Radiums von Barium, mit dem zusammen es aus Uran-Mineralien gewonnen wird, erfolgt gewöhnlich durch fraktionierte Krystallisation der Bromide<sup>1)</sup> oder der Chloride<sup>2)</sup>, wobei sich das

<sup>1)</sup> F. Giesel, Wied. Ann. **69**, 92 [1899].

<sup>2)</sup> M. Curie, Die Radioaktivität, übersetzt von B. Finkelstein, Leipzig 1912, Bd. I, S. 155.

Radium in den ausgeschiedenen Krystallen anreichert. Aus dieser Anreicherung wurde gefolgert, daß diese Radiumsalze in Wasser schwerer löslich sind als die entsprechenden Bariumsalze, ganz in Übereinstimmung mit der bekannten Abnahme der Löslichkeiten bei den Salzen der gewöhnlichen Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium mit steigendem Atomgewicht. Auch Radiumnitrat sollte dementsprechend schwerer löslich sein als Bariumnitrat. In einer Tabelle am Schlusse dieser Arbeit sind die bekannten Löslichkeiten der Bromide, Chloride und Nitrate der Erdalkalimetalle zusammengestellt und die Verhältnisse der molaren Löslichkeiten der Ca- und Sr- und der Sr- und Ba-Salze angegeben. Wenn es gestattet wäre, aus diesen bekannten Verhältnissen auf die Löslichkeits-Differenzen bei den Ba- und Ra-Salzen einen Schluß zu ziehen, so müßten die Unterschiede der Löslichkeit in der Reihenfolge Bromide, Chloride und Nitrate zunehmen. Nun wurde aber bei der fraktionierten Krystallisation der Ba- und Ra-Salze gefunden, daß die Anreicherung des Ra in den Krystallen unter vergleichbaren Verhältnissen bei den Bromiden bedeutend größer ist als bei den Chloriden, während die fraktionierte Krystallisation der Nitrate überhaupt zu keinem brauchbaren Ergebnis geführt hat<sup>3)</sup>. Unter der Voraussetzung einer einfachen Beziehung zwischen den Löslichkeits-Beziehungen und dem Grad der Anreicherung<sup>4)</sup> nahm man dementsprechend an, daß die Löslichkeits-Differenz bei den Bromiden größer sei als bei den Chloriden<sup>5)</sup>, und daß bei den Nitraten fast kein Unterschied in der Löslichkeit besteht<sup>3)</sup>. In neuerer Zeit wurde dagegen aus der Betrachtung der erwähnten Löslichkeits-Beziehungen bei den Erdalkalimetallsalzen geschlossen<sup>6)</sup>, daß die Löslichkeits-Differenz bei den Bromiden von Radium und Barium geringer ist als bei den Chloriden, und daß Radiumnitrat merklich unlöslicher ist als Bariumnitrat. War dieser Schluß richtig, so würde demzufolge keine einfache Beziehung zwischen der Anreicherung bei der Fraktionierung und der Größe der Löslichkeits-Differenz der entsprechenden Salzpaare bestehen, sondern die Anreicherung bei der Fraktionierung der verschiedenen Salzformen würde nur zum Teil von den bestehenden Löslichkeits-Unterschieden abhängen<sup>7)</sup>.

Barium- und Radiumsalze gleichen Anions sind nach allen bisherigen Erfahrungen isomorph und geben lückenlose Mischkrystall-Reihen. Zur Auffindung etwaiger allgemeiner Isomorphie-Gesetzmäßigkeiten in bezug auf die Löslichkeit der einzelnen Komponenten erscheinen die Ba-Ra-Salz-Mischkrystalle besonders geeignet, weil man die eine Komponente (Ra) in praktisch unendlich geringer Konzentration leicht nachweisen kann, der eigentliche Mischkrystall also gewichtsmäßig nur aus einer Komponente zu bestehen braucht. Da der Grad der Anreicherung des Radiums in den Krystallen bei der Fraktionierung bei den meisten Ra-Ba-Salzen bekannt ist, läßt sich eine Entscheidung über irgendwelche Gesetzmäßigkeiten bei dieser Anreicherung nur durch die Kenntnis der absoluten Löslichkeiten der entsprechenden reinen Radiumsalze erhoffen. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Otto Hahn habe ich daher diese Bestimmungen ausgeführt.

Experimentelle Bestimmungen der Löslichkeiten von Radiumsalzen (mit Ausnahme des sehr schwer löslichen Sulfats) sind wohl deshalb bisher nicht

<sup>3)</sup> M. Curie, l. c. S. 170.

<sup>4)</sup> M. Curie, l. c. S. 152.

<sup>5)</sup> F. Henrich, Chemie und chemische Technologie radioaktiver Stoffe, Berlin 1918, S. 207.

<sup>6)</sup> W. Chlopin, Ztschr. anorgan. Chem. 143, 107, III [1925].

<sup>7)</sup> W. Chlopin, l. c., S. 113.

ausgeführt worden, weil geeignete höchstprozentige Präparate in der zu einwandfreien Bestimmungen ausreichenden Menge nicht zur Verfügung standen. Da durch die großzügige Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft die radioaktive Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie neuerdings in den Besitz hinreichend starker Präparate gekommen ist, stand für die genannten Untersuchungen ein Radiumpräparat entsprechend 345 mg Radium-Element zur Verfügung, dessen Konzentration auf Antrag des Kaiser-Wilhelm-Instituts von der Lieferfirma Radium Belge möglichst hochgetrieben war, und das daher nach Angabe der Firma nur etwa 1% Barium enthielt. Mit diesem Präparat wurden die Bestimmungen der Löslichkeiten von Radiumbromid, Radiumchlorid und Radiumnitrat in Wasser bei 20° ausgeführt.

## II. Konzentration des Präparates.

Wie schon erwähnt, war die Konzentration des Radiumpräparates von der Lieferfirma mit „ca. 99-proz.“, bezogen auf das Element, angegeben worden. Da einwandfreie Bestimmungen der Löslichkeit von Radiumsalzen nur dann zu erwarten waren, wenn der Gehalt des Präparates an Barium wirklich sehr gering ist, wurde wegen der Wichtigkeit dieser Bedingung die Konzentration des Präparats nachgeprüft. Die mit einem Teil des Präparats ausgeführte Sulfat-Bestimmung ergab 0.1372 g Sulfat. Dieses wurde dann quantitativ in ein Glasröhrchen übergeführt und luftdicht verschlossen. Das Glasröhrchen hatte dieselbe Länge und Wandstärke und wurde von dem Präparat bis zur gleichen Höhe angefüllt wie das eines zur Verfügung stehenden Radium-Standard-Präparats, dessen Radiumgehalt nach amtlicher belgischer und amtlicher deutscher Eichung genau 100.0 mg Radium-Element beträgt. Durch mehrere vergleichende Messungen mit einem  $\gamma$ -Strahlen-Elektroskop (5 mm Pb) wurde dann der Radiumgehalt des eingeschlossenen Sulfats bestimmt. Unter Berücksichtigung des zeitlichen Aktivitäts-Anstieges infolge der Nachbildung der Emanation und des aktiven Niederschlags, wobei als 0-Zeit die Endzeit des letzten Glühens des Sulfats bei der Analyse angesetzt werden mußte, ergaben die Messungen nachstehende Werte.

In der folgenden, wie bei allen späteren Zusammenstellungen von Messergebnissen bedeutet I den Zeitpunkt der Messung von der 0-Zeit ab gerechnet, II die entsprechend dem Anstieg der Emanation zu dieser Zeit vorhandene Menge des aktiven Niederschlags in Prozenten der Gleichgewichtsmenge, III die gemessene Aktivität in Milligrammen Radium und IV die entsprechende Gleichgewichtsmenge Radium in Milligrammen.

I	II	III	IV
20.8 Tage	97.67 Proz.	92.30 mg	94.5 mg
24.8 „	98.87 „	93.63 „	94.7 „
26.0 „	99.09 „	93.46 „	94.3 „
28.0 „	99.37 „	95.12 „	95.7 „
28.8 „	99.45 „	94.41 „	94.9 „

Als Mittel der Messungen ergibt sich eine Radiummenge von 94.8 mg Radium-Element. In den 0.1372 g Sulfat waren also 0.1351 g  $\text{RaSO}_4$  und 0.0021 g  $\text{BaSO}_4$  bzw. 0.0948 g Ra und 0.0012 g Ba enthalten. Das Präparat enthält demnach, bezogen auf die Elemente, 98.75 Gew.-% Radium, in guter Übereinstimmung mit der Angabe „ca. 99-proz.“ durch die Lieferfirma. Dementsprechend wurde bei der Berechnung der Versuchs-Ergebnisse in Abschnitt VI ein Bariumgehalt von 1% angenommen.

### III. Darstellung und Reinigung der Radiumsalze.

Bei allen Arbeiten wurden nur reine Reagenzien verwendet. Das destillierte Wasser wurde noch 3-mal destilliert, zuerst unter Zusatz von Kaliumpermanganat, dann von Bariumhydroxyd und schließlich von Schwefelsäure. Als Säuren (HBr, HCl, HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wurden Mercks garantiert reine Reagenzien verwendet. Zu den erforderlichen Carbonat-Aufschlüssen wurde „Natriumcarbonat wasser-frei, zur Analyse“ von Kahlbaum benutzt. Die einzelnen Salze wurden auf folgende Weise gewonnen und gereinigt.

**Bromid:** Das bereits als Bromid vorliegende Salz wurde zur Reinigung in Wasser gelöst, die Lösung filtriert, mit konz. HBr das Salz gefällt, dekantiert und wiederholt mit konz. HBr gewaschen. Nach Eindampfen der klaren wäßrigen Lösung lag ein rein weißes Salz vor.

**Chlorid:** Das durch Fällung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewonnene Sulfat wurde durch Verglühen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Carbonat verwandelt und nach vollständigem Auslaugen des Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Wasser in verd. HCl gelöst. Aus der filtrierten Lösung wurde mit konz. HCl das Salz gefällt, dekantiert und wiederholt mit konz. HCl gewaschen. Nach Eindampfen der klaren wäßrigen Lösung blieb ein rein weißes Salz zurück.

**Nitrat:** Ebenfalls wie das Chlorid über das Sulfat und Carbonat gewonnen. Aus der filtrierten Lösung wurde mit konz. HNO<sub>3</sub> das Salz gefällt, dekantiert und wiederholt mit konz. HNO<sub>3</sub> gewaschen. Nach Eindampfen der klaren wäßrigen Lösung hinterließ ein rein weißes Salz.

Kurz vor jeder Bestimmung wurde das betreffende Radiumsalz in Wasser gelöst, ein paar Tropfen der entsprechenden Säure zugesetzt, dann die Lösung vollständig zur Trockne eingedampft, zur Vertreibung der letzten Spuren von freier Säure das Salz neuerdings in Wasser gelöst und die klare Lösung wieder vollständig zur Trockne eingedampft. Nun wurde mit dem Salz sofort die Bestimmung ausgeführt. Diese jeder Bestimmung vorausgehende Reinigungs-Operation wurde unternommen, damit für die Bestimmung immer ganz reines Salz vorlag. Denn beim Altern der Radiumsalze tritt allmählich Selbstzersetzung unter der Wirkung der eigenen Strahlung ein.

Über Verfärbungen infolge Selbstzersetzung bei frisch hergestellten gesättigten Radiumsalz-Lösungen und auf dem Wasserbade getrockneten bzw. entwässerten Radiumsalzen wurden folgende Beobachtungen gemacht: RaBr<sub>2</sub>-Lösung wurde innerhalb 1 Stde. gelblich gefärbt, RaCl<sub>2</sub>-Lösung war nach 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. und Ra(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung noch nach 6 Stdn. farblos. RaBr<sub>2</sub>-Salz war nach 14 Stdn. gelblich, nach 7 Tagen rötlich-gelb und nach 35 Tagen tief bräunlich-orange gefärbt. RaCl<sub>2</sub>-Salz war nach 90 Tagen weißlich-orange gefärbt. Ra(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Salz war nach 40 Tagen noch weiß mit einem Stich ins Gelbe, nach 82 Tagen gelblich grau gefärbt.

### IV. Arbeitsweise bei den Bestimmungen.

Zur Bestimmung der Löslichkeit eines Salzes in Wasser bei einer bestimmten Temperatur ist es notwendig, das Gewicht des reinen Salzes festzustellen, das in 100 g der bei der betreffenden Temperatur gesättigten Lösung gelöst enthalten ist. Unter Berücksichtigung der bekannten molaren Löslichkeiten der Salze des nächstniedrigen Homologen Barium war anzunehmen, daß für die beabsichtigten Löslichkeits-Bestimmungen, entsprechend der zur Verfügung stehenden Radiummenge, etwa 0.5 ccm der gesättigten Salzlösung erhalten werden würde. Eine Bestimmung konnte somit jeweils nur mit dem etwa zweihundertsten Teil der Substanzmenge ausgeführt

werden, die den gebräuchlichen Löslichkeits-Angaben entspricht. Daher mußte die zu wählende Arbeitsweise eine möglichst große Genauigkeit zulassen. Letztere sollte besonders auch deshalb erreicht werden, weil die beabsichtigte Bestimmung der Löslichkeit zugleich mit einer Bestimmung der Volum-Kontraktion, die bei der Lösung eintritt, verbunden werden sollte. Die Größe der Volum-Kontraktion ergibt sich durch einfache Rechnung, wenn zugleich das genaue Volumen der Lösung bestimmt wird und die Dichte des betreffenden Salzes bereits bekannt ist. Die Größen, die zur Bestimmung der Löslichkeit und der Volum-Kontraktion erforderlich sind, sind im folgenden zusammengestellt.

Experimentell zu bestimmen sind:  $x$  = Gewicht der Lösung in g,  $y$  = Gewicht des wasser-freien Salzes in g,  $V$  = Volumen der Lösung in ccm.

Daraus folgt:  $z = (x - y)$  = Gewicht des Wassers in g.

Bekannt sind:  $d_w$  = Dichte des Wassers bei 20°,  $d_s$  = Dichte des wasser-freien Salzes.

Dadurch sind gegeben:  $V_A = (z/d_w + y/d_s)$  = Additions-Volumen der Lösung,  $D = (V_A - V)$  = Volumen-Differenz in ccm.

Gesucht sind:  $L = \frac{y \times 100}{x}$  = Löslichkeit in g auf 100 g Lösung,  $\delta = \frac{D \times 100}{x}$  =

Kontraktion, d. i. die Volum-Verminderung des Wassers in ccm, die bei der Bildung von 100 g<sup>9)</sup> der Lösung auftritt, in welcher p % Salz enthalten sind. Nach Geritsch<sup>9)</sup> besteht folgende Beziehung zwischen der Kontraktion  $\delta$  und einer „spezif. Kontraktion“ genannten Größe  $c$ , wobei  $c$  in Bezug auf  $p$  konstant, jedoch von der Temperatur abhängig ist;  $c = \frac{\delta}{(100 - p) \times p}$  = spezif. Kontraktion.

Bei der Besprechung der Untersuchungs-Ergebnisse bei den einzelnen Salzen in Abschnitt VI werden die genannten Größen der Einfachheit wegen nur mit den oben angegebenen Buchstaben bezeichnet.

Eine den vorliegenden Verhältnissen entsprechende Arbeitsweise wurde unter Verwendung einer gesättigten Bariumchlorid-Lösung ausgearbeitet. Nachdem unter Berücksichtigung der geringen, zur Untersuchung verwendeten Substanzmenge eine durchaus genügende Genauigkeit der Methode durch diese Versuche festgestellt worden war (s. Abschnitt VI), wurde nach der gleichen Arbeitsweise bei den Radiumsalzen die Löslichkeit und Volum-Kontraktion bestimmt. Im folgenden wird die zu den Bestimmungen benützte Arbeitsweise beschrieben, und zwar ziemlich ausführlich, da wegen der geringen Menge der zur Untersuchung gelangenden Substanz und wegen ihrer Eigenart (Selbstersetzung) eine genaue Angabe der Arbeitsweise zweckmäßig sein dürfte.

Zu dem in einem Philipps-Becher (10 ccm) befindlichen, trocknen, reinen Salz wird etwa 3 Min. nach Entfernung vom Wasserbade bei gewöhnlicher Temperatur soviel reines Wasser zutropft, daß noch etwas Salz als Bodenkörper ungelöst bleibt. Der Becher wird hierauf in ein passendes Wägegölchen gestellt, dieses mit dem eingeschliffenen Stopfen verschlossen und die Lösung durch rasche horizontale Kreisbewegung des Gläschens

<sup>9)</sup> Nach Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, IV. Aufl., S. 288 u. V. Aufl., I, S. 427 fälschlicherweise: 100 ccm; dementsprechend wäre  $\delta = \frac{D \times 100}{V}$ .

<sup>9)</sup> In Chwolson, Lehrbuch d. Physik, I, S. 621.

3 Min. durchgeschüttelt. Dann wird das verschlossene Gläschen in einen „Luft-Thermostat“ gestellt, der vorher möglichst genau auf  $20^{\circ}$  gebracht worden ist. Der „Luft-Thermostat“ besteht aus einem Exsiccator, der als Einsatz ein großes Uhrglas mit darüber befindlicher Krystallisierschale enthält, worin das Gläschen mit der Lösung gestellt wird. Der Deckel des Exsiccators besitzt oben einen Tubus, in dem ein in die Mitte des Exsiccators führendes Hundertstelgrad-Thermometer befestigt ist. Die Temperatur dieses Luft-Thermostaten läßt sich leicht dauernd recht genau auf  $20^{\circ}$  halten, wenn man durch Heizen bzw. Lüften dafür sorgt, daß die Temperatur des Außenraumes stets um  $20^{\circ}$  herum beträgt.

Die Temperatur der Radiumlösung ist infolge der Wärme-Entwicklung durch die  $\alpha$ -Strahlen des Radiums (alle Folgeprodukte sind entfernt) etwas höher als die Temperatur im Innern des Luft-Thermostaten. Die Erhöhung dürfte aber in Anbetracht der vorliegenden Verhältnisse hinsichtlich Menge des Radiums in der Lösung und Wärme-Ausgleich durch das Glas schätzungsweise nur etwa  $0.1^{\circ}$  betragen. In kurzen, regelmäßigen Zeitabständen wird der Deckel des Luft-Thermostaten hochgehoben, mit einer Greifpinzette das Gläschen mit der Lösung kurze Zeit in rasche horizontale Kreisbewegung

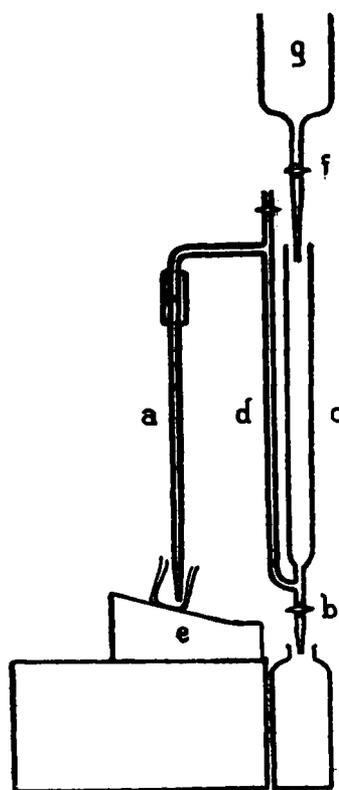


Fig. 1.

gebracht und so die Lösung durchgeschüttelt, dann der Deckel sofort wieder aufgesetzt. Nach genügend langem Verweilen der Lösung in dem Luft-Thermostaten wird das Wäggläschen herausgenommen und sogleich ein bestimmtes Volumen der Lösung abgemessen. Hierzu dient eine kleine Apparatur (s. Fig. 1), die ein genaues Pipettieren gestattet. Nach Abheben des Stopfens (Zeitfolge 1. Min.) wird das Wäggläschen sofort unter eine mit hundert Teilstrichen versehene 1-ccm-Pipette a gestellt, so daß deren Spitze eben in die Lösung taucht, und dann die Lösung sogleich in die Pipette gesaugt. Die Pipette ist durch die Temperatur des Raumes ebenfalls auf  $20^{\circ}$  gebracht. Das Einsaugen der Lösung bis zur gewünschten Eichmarke geschieht durch Auslaufen von Quecksilber aus c und d und Regulierung mittels Hahn b. Dabei wird durch Verschieben des Klotzes e nach rechts und des Gläschens nach links bewirkt, daß die Spitze der Pipette stets eben noch in die Lösung taucht und so eine Benetzung der Außenwand der Spitze praktisch vermieden wird. Die schiefe Ebene des Klotzes e und damit die schiefe Stellung des Gläschens mit der Lösung hat noch den Vorteil, daß von der Lösung fast alles herauspipettiert werden kann, ohne daß Luft eingesaugt wird. Nach dem Ansaugen wird die Lösung von der Pipetten-Spitze abgerückt, die Spitze noch an der Wand des Philipps-Bechers abgetupft und die genaue Einstellung bei der gewünschten Marke nochmals kontrolliert. Hierauf wird ein Wäggläschen

von 2 ccm Inhalt, das vorher mit Stopfen bei 20° gewogen worden ist, unter die Pipetten-Spitze gestellt. Um auch beim Auslaufen der Lösung eine Benetzung der Außenwand der Pipetten-Spitze möglichst zu vermeiden, wird durch entsprechende Verschiebung des Klotzes e und eines Krystallisierschälchens, in dem sich das Wägegöläschen in einem gläsernen Standdreifuß befindet, ein größerer Winkel zwischen Wägegöläschen-Wand und Pipetten-Spitze hergestellt (s. Fig. 2). Durch Auslaufenlassen von Quecksilber aus g (Zeitfolge: 12. Min. bei 0.4 ccm, 15. Min. bei 0.5 ccm) und Regulierung mittels des Hahns f wird hierauf die Lösung aus der Pipette in das darunter stehende Wägegöläschen gedrängt bis Erreichung der Marke 0.00 (Zeitfolge: 17. Min. bei 0.4 ccm, 21. Min. bei 0.5 ccm). Dann wird die Berührung der Lösung mit der Pipetten-Spitze durch Verschieben des Wägegöläschens nach rechts aufgehoben, der Rand der Spitze noch an der Wägegöläschen-Wand abgetupft und die genaue Einstellung bei der Marke 0.00 nochmals kontrolliert. Hierauf wird das die Lösung enthaltende Wägegöläschen sofort mittels einer Greifpinzette durch den eingeschliffenen Stopfen verschlossen (Zeitfolge: 21. bzw. 25. Min.) und gleich bei 20° gewogen (Zeitfolge: 25. bzw. 29. Min.). Zu dem ungelösten Bodenkörper in dem Philipps-Becher wird wenig Wasser zugegeben und durch die dabei eintretende vollständige Lösung sichergestellt, daß das Salz sich noch nicht durch die Kohlensäure der Luft in Carbonat verwandelt hat.

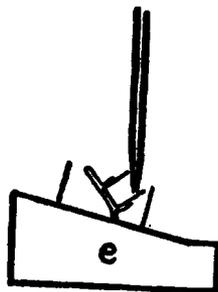


Fig. 2.

Die Lösung wird nunmehr in dem Wägegöläschen auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne eingedampft (eventuell das Salz durch weiteres Erhitzen entwässert). Nach Verschließen mit dem Stopfen wird das Gläschen in ein größeres Wägegöläschen gestellt, und zwar auf ein in der Mitte des Bodens befindliches Korkschälchen, so daß das kleine Gläschen dauernd in der Mitte des größeren Gläschens steht. Schließlich wird in das größere Wägegöläschen der eingeschliffene Stopfen eingesetzt und mit Picein luftdicht verschlossen. Der Radiumgehalt des Salzes wird mit einem  $\gamma$ -Strahlen-Elektroskop durch Vergleich mit dem 100-mg-Radium-Standardpräparat festgestellt, und zwar werden stets mehrere Messungen zu verschiedenen Zeiten ausgeführt.

V. Korrektur der Vergleichsmessungen auf Gleichheit der Meßbedingungen.

#### V. Korrektur der Vergleichsmessungen auf Gleichheit der Meßbedingungen.

Bei allen Bestimmungen wurde die Radiumsalz-Lösung zur  $\gamma$ -Strahlen-Messung in dem kleinen Wägegöläschen zur Trockne eingedampft und in gleicher Weise wie oben angegeben verschlossen. Dabei wurden zu allen Bestimmungen Wägegöläschen und Korkschälchen von immer gleichen Größenverhältnissen und Wandstärken benutzt. Die Meßverhältnisse waren also bei allen Bestimmungen untereinander vollständig gleich. Um nun einen einwandfreien Vergleich mit dem Standardpräparat zu ermöglichen, wurde das zur Feststellung der Konzentration benützte  $\text{RaSO}_4$ , entsprechend 94.8 mg Radium-Element (s. Abschnitt II), aus dem Glasröhrchen, in dem es unter gleichen Verhältnissen wie das Standardpräparat gemessen worden war, möglichst quantitativ übergeführt in ein Wägegöläschen wie oben und in der geschilderten Weise verschlossen. Das Glasröhrchen mit dem darin noch

verbliebenen Rest von  $\text{RaSO}_4$  wurde ebenfalls luft-dicht verschlossen. Der Radiumgehalt dieses Restes wurde durch Vergleich mit einem Radium-Standardpräparat von 0.86 mg Ra-Element mit dem  $\gamma$ -Elektroskop festgestellt. Die Meß-Ergebnisse waren folgende (als 0-Zeit wurde wieder die Endzeit des letzten Glühens des Sulfats bei der Analyse angenommen).

I <sup>10)</sup>	II	III und IV
45.1 Tage	100 Proz.	1.31 mg
45.7 ..	100 ..	1.30 ..
46.7 ..	100 ..	1.28 ..
51.7 ..	100 ..	1.30 ..
52.7 ..	100 ..	1.33 ..
53.8 ..	100 ..	1.26 ..

Als Mittel der Messungen ergibt sich also eine Radiummenge von 1.3 mg, die in dem Glasröhrchen als Rest verblieben war. In das Wägegläschen waren somit  $94.8 - 1.3 = 93.5$  mg Radium-Element übergeführt worden. Die Messungen dieser Radiummenge, die auf gleiche Weise wie alle zur Trockne eingedampften Radiumsalz-Lösungen bei den einzelnen Bestimmungen eingeschlossen war (zwei Wägegläschen und Korkschalchen), führten durch Vergleich mit dem 100-mg-Standardpräparat zu folgenden Werten (0-Zeit wie oben).

I <sup>11)</sup>	II	III und IV
45.0 Tage	100 Proz.	91.21 mg <sup>12)</sup>
46.0 ..	100 ..	88.91 .. <sup>12)</sup>
46.8 ..	100 ..	91.84 .. <sup>12)</sup>
49.1 ..	100 ..	89.52 ..
49.8 ..	100 ..	90.92 ..
51.0 ..	100 ..	90.54 ..
52.1 ..	100 ..	90.02 ..
53.8 ..	100 ..	90.59 ..

Im Mittel ergeben die Messungen 90.4 mg Radium-Element. Alle Meß-ergebnisse, die beim Vergleich der zur Trockne eingedampften Radiumsalz-Lösungen mit dem 100-mg-Standardpräparat erhalten wurden, müssen also zwecks Korrektur auf gleiche Meßverhältnisse noch mit dem Faktor  $93.5 : 90.4 = 1.034$  multipliziert werden.

## VI. Die Bestimmungen und ihre Ergebnisse. Bariumchlorid.

Nach der in Abschnitt IV angegebenen Arbeitsweise wurden zur Prüfung der Genauigkeit der Methode einige Bestimmungen der Löslichkeit und der Volum-Kontraktion mit Bariumchlorid ausgeführt. Jedoch wurde nur bei der Bestimmung Nr. 2 die gesättigte Lösung zur Bestimmung frisch hergestellt, bei den Bestimmungen Nr. 1 und 3–6 war die gesättigte Lösung bereits längere Zeit über ungelösten Krystallen gestanden. Auch in letzteren

<sup>10)</sup> vergl. S. 143.

<sup>11)</sup> vergl. S. 143.

<sup>12)</sup> Bei Ausführung der Messungen, welche die ersten drei Meßresultate ergaben, wurde das Gläschen mit dem Präparat nicht wie bei allen übrigen Messungen dieser Untersuchung in vier Stellungen durch jeweilige Drehung des Gläschens um  $90^\circ$  gebracht; die genannten drei Meßergebnisse konnten deshalb auch nicht einer genauen Zentrierung des Präparats in dem Gläschen entsprechen.

Fällen wurde die Lösung während des Verweilens im Luft-Thermostaten öfters durchgeschüttelt. Die notwendigen Versuchs-Angaben sind in folgender Zusammenstellung enthalten.

Nr. der Bestimmung	1	2	3	4	5	6
Dauer des Verweilens der Lösung im Luft-Thermostaten . . . . .	mehrere Stdn.	1 Stde.	4 $\frac{1}{2}$ Stdn.	4 $\frac{1}{4}$ Stdn.	1 Stde.	3 $\frac{1}{2}$ Stdn.
Zeitabstand des Durchschüttelns der Lösung	—	3 Min.	—	—	—	—
Temperatur im Luft-Thermostaten . . . . .	20 $^{\circ}$	19.98 bis 20.12 $^{\circ}$	19.77 bis 20.20 $^{\circ}$	19.96 bis 20.08 $^{\circ}$	19.84 bis 20.16 $^{\circ}$	19.93 bis 20.05 $^{\circ}$
Abgemessenes Volumen der Lösung . . . . .	0.501 ccm <sup>13)</sup>	0.501 ccm				
Gewicht der Lösung . . . . .	0.6436 g	0.6454 g	0.6437 g	0.6434 g	0.6426 g	0.6427 g

Bei den zwei Bestimmungen Nr. 1 und 2 wurde der Gehalt der Lösung an Barium durch Sulfat-Bestimmung festgestellt. Bei Nr. 1 wurden 0.1888 g BaSO<sub>4</sub> gefunden, entspr. 0.1685 g BaCl<sub>2</sub>. Daraus ergibt sich eine Löslichkeit von 26.2 g in 100 g Lösung. Bei Nr. 2 ergab die Analyse 0.1895 g BaSO<sub>4</sub>, entspr. 0.1691 g BaCl<sub>2</sub>. Das entspricht einer Löslichkeit von 26.2 g in 100 g Lösung. Die bei den zwei Bestimmungen erhaltenen Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Angabe nach Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, V. Aufl., I., S. 638, wonach in 100 g einer bei 20 $^{\circ}$  gesättigten wäßrigen Bariumchlorid-Lösung 26.3 g BaCl<sub>2</sub> gelöst enthalten sind. Bei den Bestimmungen Nr. 3—6 wurde der Bariumgehalt nicht durch Analyse festgestellt. Für die Prüfung der Abmeß-Genauigkeit und für die Berechnung der Kontraktion der Lösung wurde bei allen Bestimmungen der BaCl<sub>2</sub>-Gehalt entsprechend der bekannten Löslichkeit dem Gewicht der Lösung entsprechend eingesetzt.

Die aus den einzelnen Bestimmungen sich ergebenden Größen für die Berechnung der Volumen-Kontraktion (vgl. Abschnitt IV) sind in der Tabelle auf S. 150 zusammengestellt.

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, daß nach der im Abschnitt IV beschriebenen Methode des Abmessens der Volumina Resultate von genügender Genauigkeit erzielt werden. Denn selbst wenn die Abweichungen der  $x$ -Werte untereinander nur auf Differenzen in den abgemessenen Volumina beruhen, so beträgt die höchste Abweichung bei allen Bestimmungen nur 0.002 ccm, d. i. 4 $\frac{0}{100}$  des abgemessenen Volumens.

Die Volum-Kontraktion bei der Bildung von 100 g einer bei 20 $^{\circ}$  gesättigten wäßrigen BaCl<sub>2</sub>-Lösung beträgt nach obigen Bestimmungen  $\delta = 2.8$  ccm; daraus folgt als spezif. Kontraktion der wäßrigen BaCl<sub>2</sub>-Lösung bei 20 $^{\circ}$   $c = 0.0014$  (vgl. Abschnitt IV).

<sup>13)</sup> Die Eichung des Volumens der Pipette von Teilstrich 0.50 bis Teilstrich 0.00 mit luft-freiem Wasser bei 20 $^{\circ}$  ergab ein Volumen von 0.5010 ccm.

Aus der Dichte  $d = 1.2812$  einer 26.17-proz. (bei 19.5° gesättigten BaCl<sub>2</sub>-Lösung<sup>15)</sup> errechnet<sup>16)</sup> sich als Volum-Kontraktion bei der Bildung von 100 g Lösung  $\delta = 2.7$  ccm und als spezifische Kontraktion bei 19.5°  $c = 0.0014$ .

Radiumsalze.

Nachdem durch die BaCl<sub>2</sub>-Versuche eine genügende Genauigkeit der in Abschnitt VI beschriebenen Arbeitsweise festgestellt worden war, wurden Bestimmungen mit den Radiumsalzen ausgeführt. Die bei den einzelnen Salzen erhaltenen Versuchs-Ergebnisse sind im folgenden angegeben. Bei der Berechnung der Löslichkeit und Kontraktion wurde der Barium-Gehalt des Präparates berücksichtigt. Durch Gleichsetzung des gemessenen Radiumgewichts mit 99 Gew.-% des Elementgemisches wurde jeweils die Bariummenge und daraus das Gewicht des entsprechenden Salzes berechnet. Nach der in der Literatur angegebenen Löslichkeit des betreffenden Bariumsalzes wurde dann das Gewicht und Volumen der wäßrigen Lösung errechnet, die durch Sättigung mit der Bariumsalz-Menge bei 20° entsteht. Dieses Gewicht und Volumen der Bariumsalz-Lösung wurde von dem bei der Bestimmung erhaltenen Gewicht und Volumen abgezogen. Mit den so erhaltenen, jetzt dem Radiumsalz allein entsprechenden Werten von Gewicht und Volumen der Lösung wurden dann die Löslichkeit und Volum-Kontraktion des Radiumsalzes berechnet. Diese Art der Korrektur dürfte m. E. berechtigt sein, da bei den Bromiden bzw. Chloriden oder Nitraten von Radium und Barium mit einer gegenseitigen Beeinflussung in ihren Löslichkeiten entsprechend dem Massenwirkungsgesetz nicht zu rechnen ist. Denn der Unterschied in den Löslichkeiten ist bei diesen Salzpaaren relativ gering.

Radiumbromid, RaBr<sub>2</sub>.

Es wurden zwei Bestimmungen ausgeführt.

Bestimmung Nr. 1: Die Lösung befand sich 1 Stde. im Luft-Thermostaten (Temp. 19.94—20.06°) und wurde dabei in Zeitabständen von 3 Min.

Bestimmung	x	y	z	V	V <sub>A</sub> 14)	D	δ	c
Nr. 1	0.6436 g	0.1693 g	0.4713 g	0.501 ccm	0.4751 + 0.0439 = 0.5190 ccm	0.0180 ccm	2.80 ccm	0.00141
Nr. 2	0.6454 g	0.1697 g	0.4737 g	0.501 ccm	0.4765 + 0.0440 = 0.5205 ccm	0.0195 ccm	3.02 ccm	0.00156
Nr. 3	0.6447 g	0.1693 g	0.4744 g	0.501 ccm	0.4752 + 0.0439 = 0.5191 ccm	0.0181 ccm	2.81 ccm	0.00145
Nr. 4	0.6434 g	0.1692 g	0.4742 g	0.501 ccm	0.4750 + 0.0438 = 0.5188 ccm	0.0178 ccm	2.77 ccm	0.00143
Nr. 5	0.6426 g	0.1690 g	0.4736 g	0.501 ccm	0.4744 + 0.0438 = 0.5182 ccm	0.0172 ccm	2.68 ccm	0.00138
Nr. 6	0.6427 g	0.1690 g	0.4737 g	0.501 ccm	0.4745 + 0.0438 = 0.5183 ccm	0.0173 ccm	2.69 ccm	0.00139

<sup>14)</sup> Dichte von luft-freiem Wasser bei 20°  $d = 0.99823$ ; Dichte von BaCl<sub>2</sub>  $d = 3.856$ ; Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, V. Aufl., S. 74 bzw. 294.

<sup>15)</sup> Landolt-Börnstein, I. c., S. 402.

<sup>16)</sup> Dichte von luft-freiem Wasser bei 19.5°  $d = 0.99833$ . Landolt-Börnstein, I. c., S. 74.

durchgeschüttelt. Dann wurden 0.4008 ccm Lösung abpipettiert. Gewicht dieser Lösung 0.6318 g. Ob 1-stdg. Verweilen der Lösung im Thermostaten unter Durchschütteln in Abständen von 3 Min. zur Erreichung der Sättigung genügt, wurde wegen der raschen Selbstzersetzung der gesättigten  $\text{RaBr}_2$ -Lösung (vergl. Abschnitt III) nicht durch längeres Verweilen im Thermostaten geprüft. Die Sättigung der  $\text{RaBr}_2$ -Lösung darf jedoch als sicher angenommen werden, da bei dem praktisch gleich löslichen Bariumchlorid unter denselben Bedingungen ebenfalls Sättigung erreicht wurde, wie der  $\text{BaCl}_2$ -Versuch Nr. 2 zeigt.

Die Messungen der zur Trockne eingedampften  $\text{RaBr}_2$ -Lösung ergaben folgende Werte.

I <sup>17)</sup>	II	III	IV
0.86 Tage	13.2 Proz.	19.37 mg	146.7 mg
3.89 „	50.1 „	73.99 „	147.7 „
6.84 „	70.5 „	104.50 „	148.2 „
10.84 „	85.6 „	124.20 „	145.1 „
31.05 „	99.64 „	147.28 „	147.8 „
34.84 „	99.82 „	148.35 „	148.6 „

Als Mittel der Messungen ergibt sich eine Radiummenge von 147.3 mg Radium-Element. In der Lösung waren demnach  $147.3 \times 1.034 = 152.3$  mg Radium-Element (vergl. Abschnitt V) und, der Konzentration des Präparats entsprechend, 1.5 mg Barium-Element enthalten, somit 0.2600 g  $\text{RaBr}_2$  und 0.0032 g  $\text{BaBr}_2$ . Den 0.0032 g  $\text{BaBr}_2$  entsprechen gemäß der Löslichkeit<sup>18)</sup> von 51.0 g in 100 g Lösung 0.0063 g Lösung, deren Volumen entsprechend den Dichten<sup>19)</sup> der Bestandteile 0.0038 ccm beträgt. Die Volum-Kontraktion kann hier vernachlässigt werden.

Die Größen zur Berechnung der Löslichkeit und Volum-Kontraktion von  $\text{RaBr}_2$  sind somit folgende (vergl. Abschnitt IV):  $x = 0.6255$  g;  $y = 0.2600$  g;  $z = 0.3655$  g;  $V = 0.3970$  ccm;  $V_A = 0.3661 + 0.0449 = 0.4110$  ccm<sup>20)</sup>;  $D = 0.0140$  ccm. Daraus folgt  $L = 41.56$  g;  $\delta = 2.2$  ccm;  $c = 0.0009$ .

Bestimmung Nr. 2: Die Lösung befand sich 1 Stde. im Luft-Thermostaten (Temp. 19.98—20.04<sup>0</sup>) und wurde dabei in Zeitabständen von 3 Min. durchgeschüttelt. Dann wurden 0.4008 ccm Lösung abpipettiert. Gewicht dieser Lösung 0.6329 g.

Die Messungen der zur Trockne eingedampften  $\text{RaBr}_2$ -Lösung ergeben folgende Werte.

I <sup>21)</sup>	II	III	IV
2.7 Tage	38.25 Proz.	57.44 mg	150.2 mg
22.7 „	98.36 „	140.48 „	142.8 „
26.7 „	99.20 „	145.23 „	146.4 „
27.9 „	99.36 „	145.31 „	146.2 „
29.7 „	99.54 „	146.34 „	147.0 „
29.9 „	99.55 „	143.54 „	144.2 „
30.66 „	99.62 „	145.65 „	146.2 „

<sup>17)</sup> s. S. 143.

<sup>18)</sup> Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, V. Aufl., I, S. 637.

<sup>19)</sup> Dichte von  $\text{BaBr}_2$   $d = 4.781$ , Dichte von luft-freiem Wasser bei 20<sup>o</sup>  $d = 0.99823$ , Landolt-Börnstein, l. c. S. 294 bzw. 74.

<sup>20)</sup> Die Dichte von  $\text{RaBr}_2$  beträgt nach R. Whytlaw-Gray u. W. Ramsay (Ztschr. physikal. Chem. 80, 271 [1912])  $d = 5.78$ . Die oben errechneten Kontraktionswerte hängen natürlich von der Richtigkeit dieser Zahl ab.

<sup>21)</sup> s. S. 143.

Als Mittel der Messungen ergibt sich eine Radiummenge von 146.2 mg Radium-Element. In der Lösung waren also  $146.2 \times 1.034 = 151.2$  mg Radium-Element (vergl. Abschnitt V) und, der Konzentration des Präparats entsprechend, 1.5 mg Barium-Element enthalten, somit 0.2581 g  $\text{RaBr}_2$  und 0.0032 g  $\text{BaBr}_2$ . Den 0.0032 g  $\text{BaBr}_2$  entsprechen, wie bei Bestimmung Nr. 1 angegeben, 0.0063 g Lösung, deren Volumen 0.0038 ccm beträgt.

Die Größen zur Berechnung der Löslichkeit und Volum-Kontraktion von  $\text{RaBr}_2$  sind somit folgende (vergl. Abschnitt IV):

$$x = 0.6266 \text{ g}; y = 0.2581 \text{ g}; z = 0.3685 \text{ g}; V = 0.3970 \text{ ccm}; V_A = 0.3692 + 0.0446 = 0.4138 \text{ ccm}^{22}); D = 0.0168. \text{ Somit } L = 41.19 \text{ g}; \delta = 2.6 \text{ ccm}; c = 0.0011.$$

Als Mittel aus den zwei Bestimmungen ergibt sich:

Löslichkeit  $L = 41.4$  g auf 100 g Lösung; Kontraktion  $\delta = 2.4$  ccm; spezif. Kontraktion  $c = 0.0010$ .

### Radiumchlorid, $\text{RaCl}_2$ .

Es wurden zwei Bestimmungen ausgeführt.

Bestimmung Nr. 1: Die Lösung befand sich 4 Stdn. im Luft-Thermostaten (Temp. 19.90—20.09°) und wurde dabei in Zeitabständen von 5 Min. durchgeschüttelt. Dann wurden 0.501 ccm Lösung abpipettiert. Gewicht dieser Lösung 0.6092 g.

Die Messungen der zur Trockne eingedampften  $\text{RaCl}_2$ -Lösung ergaben folgende Werte.

I <sup>23)</sup>	II	III und IV
43.32 Tage	100 Proz.	87.00 mg
43.55 „	100 „	87.82 „
48.56 „	100 „	87.36 „
49.35 „	100 „	86.49 „
51.56 „	100 „	87.73 „
52.28 „	100 „	87.23 „

Als Mittel der Messungen ergibt sich eine Radiummenge von 87.3 mg Radium-Element. In der Lösung waren also  $87.3 \times 1.034 = 90.3$  mg Radium-Element (vergl. Abschnitt V) und, der Konzentration des Präparats entsprechend, 0.9 mg Barium-Element enthalten, somit 0.1186 g  $\text{RaCl}_2$  und 0.0014 g  $\text{BaCl}_2$ .

Den 0.0014 g  $\text{BaCl}_2$  entsprechen, gemäß der Löslichkeit<sup>24)</sup> von 26.3 g in 100 g Lösung, 0.0053 g Lösung, deren Volumen entsprechend den Dichten<sup>25)</sup> der Bestandteile 0.0043 ccm beträgt; die Kontraktion kann hier vernachlässigt werden.

Die Größen zur Berechnung der Löslichkeit und Volum-Kontraktion von  $\text{RaCl}_2$  sind somit folgende (vergl. Abschnitt IV):

$$x = 0.6049 \text{ g}; y = 0.1186 \text{ g}; z = 0.4863 \text{ g}; V = 0.4967 \text{ ccm}; V_A = 0.4872 + 0.0242 = 0.5114 \text{ ccm}^{26}); D = 0.0147 \text{ ccm}. \text{ Daraus folgt } L = 19.61 \text{ g}; \delta = 2.43 \text{ ccm}; c = 0.00154.$$

<sup>22)</sup> vergl. unter Bestimmung Nr. 1.

<sup>23)</sup> s. S. 143.

<sup>24)</sup> Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, V. Aufl., I, S. 638.

<sup>25)</sup> Dichte von  $\text{BaCl}_2$   $d = 3.856$ ; Dichte von Wasser bei 20°  $d = 0.99823$ ; Landolt-Börnstein, I. c. S. 294 bzw. 74.

<sup>26)</sup> Die Dichte von  $\text{RaCl}_2$  beträgt nach R. Whytlaw-Gray u. W. Ramsay (Ztschr. physikal. Chem. 80, 271 [1912])  $d = 4.91$ . Die oben errechneten Kontraktionswerte hängen natürlich von der Richtigkeit dieser Zahl ab.

Bestimmung Nr. 2: Die Lösung befand sich  $2\frac{1}{2}$  Stdn. im Luft-Thermostaten (Temp. 19.97—20.04°) und wurde dabei in Zeitabständen von 5 Min. durchgeschüttelt. Dann wurden 0.501 ccm abpipettiert. Gewicht dieser Lösung 0.6107 g.

Die Messungen der zur Trockne eingedampften  $\text{RaCl}_2$ -Lösung ergaben folgende Werte.

I <sup>27)</sup>	II	III und IV
43.09 Tage	100 Proz.	87.70 mg
43.33 „	100 „	88.95 „
48.33 „	100 „	87.83 „
49.06 „	100 „	88.23 „
51.32 „	100 „	88.29 „
52.05 „	100 „	88.42 „

Als Mittel der Messungen ergibt sich eine Radiummenge von 88.2 mg Radium-Element. In der Lösung waren also  $88.2 \times 1.034 = 91.2$  mg Radium-Element (vergl. Abschnitt V) und, der Konzentration des Präparats entsprechend, 0.9 mg Barium-Element enthalten, somit 0.1198 g  $\text{RaCl}_2$  und 0.0014 g  $\text{BaCl}_2$ .

Den 0.0014 g  $\text{BaCl}_2$  entsprechen, wie bei Bestimmung Nr. 1 angegeben, 0.0053 g Lösung, deren Volumen 0.0043 ccm beträgt.

Die Größen zur Berechnung der Löslichkeit und Volum-Kontraktion von  $\text{RaCl}_2$  sind somit folgende (vergl. Abschnitt IV):

$$x = 0.6054 \text{ g}; y = 0.1198 \text{ g}; z = 0.4856 \text{ g}; V = 0.4967 \text{ ccm}; V_A = 0.4865 + 0.0244 = 0.5109 \text{ ccm}^{28)}; D = 0.0142.$$

$$\text{Somit } L = 19.79 \text{ g}; \delta = 2.35 \text{ ccm}; c = 0.00148.$$

Als Mittel aus den zwei Bestimmungen ergibt sich Löslichkeit  $L = 19.7$  g auf 100 g Lösung; Kontraktion  $\delta = 2.4$  cm; spezif. Kontraktion  $c = 0.0015$ .

### Radiumnitrat, $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ .

Bei Radiumnitrat konnten Bestimmungen, wie sie bei dem Bromid und Chlorid ausgeführt wurden, nur zur Kenntnis der Löslichkeit des Salzes führen. Eine Berechnung der Kontraktion ist nicht möglich, solange die Dichte von  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  unbekannt ist.

Es wurden drei Bestimmungen ausgeführt.

Bestimmung Nr. 1: Die Lösung befand sich 2 Stdn. im Luft-Thermostaten (Temp. 19.96—20.06°) und wurde dabei in Zeitabständen von 5 Min. durchgeschüttelt. Dann wurden 0.501 ccm Lösung abpipettiert. Gewicht dieser Lösung 0.5597 g.

Die Messungen der zur Trockne eingedampften  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ergaben folgende Werte.

I <sup>29)</sup>	II	III	IV
2.74 Tage	38.65 Proz.	17.19 mg	44.5 mg
27.8 „	99.35 „	43.60 „	43.9 „
31.85 „	99.69 „	44.64 „	44.8 „
33.0 „	99.75 „	43.10 „	43.2 „
35.0 „	99.82 „	43.67 „	43.8 „
35.8 „	99.85 „	43.71 „	43.8 „

Als Mittel der Messungen ergibt sich eine Radiummenge von 44.0 mg Radium-Element. In der Lösung waren also  $44.0 \times 1.034 = 45.5$  mg Radium-

<sup>27)</sup> s. S. 143.

<sup>28)</sup> vergl. unter Bestimmung Nr. 1.

<sup>29)</sup> s. S. 143.

Element (vergl. Abschnitt V) und, der Konzentration des Präparats entsprechend, 0.46 mg Barium-Element enthalten, somit 0.0705 g  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  und 0.00088 g  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

Den 0.00088 g  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  entsprechen, gemäß der Löslichkeit<sup>30)</sup> von 7.9 g in 100 g Lösung, 0.0112 g Lösung.

Die Größen zur Berechnung der Löslichkeit von  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  sind somit folgende (vergl. Abschnitt IV):

$$x = 0.5485 \text{ g}; y = 0.0705 \text{ g. Daraus folgt } L = 12.85 \text{ g.}$$

**Bestimmung Nr. 2:** Die Lösung befand sich 2 Stdn. im Luft-Thermostat (Temp. 20.01—20.05°) und wurde dabei in Zeitabständen von 5 Min. durchgeschüttelt. Dann wurden 0.501 ccm Lösung abpipettiert. Gewicht dieser Lösung 0.5550 g.

Die Messungen der zur Trockne eingedampften  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ergaben folgende Werte.

I <sup>31)</sup>	II	III	IV
2.33 Tage	33.68 Proz.	14.29 mg	42.4 mg
3.40 „	45.40 „	18.76 „	41.3 „
5.10 „	59.80 „	25.11 „	42.0 „
9.40 „	81.50 „	33.74 „	41.4 „
10.35 „	84.40 „	34.85 „	41.3 „
12.12 „	88.58 „	36.48 „	41.2 „

Als Mittel der Messungen ergibt sich eine Radiummenge von 41.6 mg Radium-Element. In der Lösung waren also  $41.6 \times 1.034 = 43.0$  mg Radium-Element (vergl. Abschnitt V) und, der Konzentration des Präparats entsprechend, 0.43 mg Barium-Element enthalten, somit 0.0666 g  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  und 0.00082 g  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

Den 0.00082 g  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  entsprechen gemäß der Löslichkeit (vergl. Bestimmung Nr. 1) 0.0104 g Lösung.

Die Größen zur Berechnung der Löslichkeit von  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  sind somit folgende (vergl. Abschnitt IV):  $x = 0.5446$  g;  $y = 0.0666$  g. Daraus folgt  $L = 12.23$  g.

**Bestimmung Nr. 3:** Die Lösung befand sich 5.5 Stdn. im Luft-Thermostat (Temp. 19.90—20.13°) und wurde dabei in Zeitabständen von 5 Min. durchgeschüttelt, dann wurden 0.501 ccm Lösung abpipettiert. Gewicht dieser Lösung 0.5571 g.

Die Messungen der zur Trockne eingedampften  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ergaben folgende Werte.

I <sup>32)</sup>	II	III und IV
39.96 Tage	100 Proz.	41.44 mg
40.18 „	100 „	41.57 „
45.21 „	100 „	41.79 „
45.94 „	100 „	41.33 „
48.19 „	100 „	41.31 „
48.92 „	100 „	41.56 „

Als Mittel der Messungen ergibt sich eine Radiummenge von 41.5 mg Radium-Element. In der Lösung waren also  $41.5 \times 1.034 = 42.9$  mg Radium-Element (vergl. Abschnitt V) und, der Konzentration des Präparats ent-

<sup>30)</sup> Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, V. Aufl., I. S. 639.

<sup>31)</sup> s. S. 143.

<sup>32)</sup> s. S. 143.

Löslichkeit von Erdalkalisalzen (anhydrisch) in Wasser bei 20°  
Ca, Sr und Ba nach Landolt-Börnstein, V. Aufl., Ra nach dieser Untersuchung.

	Bromide			Chloride			Nitrate				
	Ca	Sr	Ba	Ca	Sr	Ba	Ca	Sr	Ba	Ra	
In 100 g Lösung g Substanz.....	58.8	50.0	51.0	42.7	35.0	26.3	19.7	54.8	41.5	7.9	12.2
100 g Wasser lösen g Substanz .....	142.7	100	104.1	74.5	53.8	35.7	24.5	121.2	70.9	8.6	13.9
100 g Wasser lösen Mole .....	0.714	0.404	0.350	0.671	0.339	0.171	0.0825	0.738	0.335	0.033	0.040
Verhältnis der gelösten Mole .....	1.77	1.15	1.91	1.98	1.98	1.98	2.07	2.20	10.2	0.83	1.6
Fraktionierungs-Koeffizient <sup>33)</sup> .....	—	—	10	—	—	—	4.5	—	—	—	—

sprechend, 0.43 mg Barium-Element enthalten, somit 0.0664 g Ra(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 0.00082 g Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Den 0.00082 g Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entsprechen, wie bei Bestimmung Nr. 2 angegeben, 0.0104 g Lösung.

Die Größen zur Berechnung der Löslichkeit von Ra(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sind somit folgende (vergl. Abschnitt IV): x = 0.5467 g; y = 0.0664 g. Daraus folgt L = 12.15 g.

Bei der Bestimmung Nr. 1 scheint der Philipps-Becher mit dem trocknen Salz bei der Zugabe des Wassers noch so warm gewesen zu sein (vergl. Abschnitt IV), daß die dadurch anfänglich hervorgerufene größere Übersättigung während des 2-stdg. Stehens bei 20° nicht ganz aufgehoben wurde. Die verhältnismäßig schwere Löslichkeit des Radiumnitrats macht diese langsame Einstellung des Lösungs-Gleichgewichts verständlich. Durch den Wert der Bestimmung Nr. 3, der bei fast 3-facher Dauer des Stehens bei 20° erhalten wurde und deshalb in oben erwähnter Hinsicht einwandfrei ist, wurde der Wert der Bestimmung Nr. 2 bestätigt. Es wurde daher bei der Bildung des Mittelwertes von der Bestimmung Nr. 1 abgesehen, deren Berücksichtigung den Wert von L auf 12.4 g, also um 1.7% erhöhen würde.

Als Mittel ergibt sich aus den Bestimmungen Nr. 2 und 3 Löslichkeit L = 12.2 g auf 100 g Lösung.

Nebenstehend wird eine Zusammenstellung der Löslichkeiten der Erdalkalimetallsalze einschließlich der Neubestimmten Löslichkeiten der Radiumsalze gebracht und dabei auch das jeweilige Verhältnis der molaren Löslichkeiten angegeben.

Aus der Zusammenstellung ist ersichtlich, daß die Extrapolation aus den Löslichkeits-Verhältnissen bei den gewöhnlichen Erdalkalimetallsalzen auf die Löslichkeiten der Radiumsalze nicht statthaft ist, da sie zu ganz anderen Werten führt, als die experimentelle Bestimmung ergab. Weiterhin zeigt sich, daß bei den Ba- und Ra-Salzen keine einfache Beziehung zwischen der Löslichkeits-Differenz und dem Grad der Anreicherung des Radiums in den

<sup>33)</sup> Fraktionierungs-Koeffizient, d. i. das Verhältnis Ra/Ba in den Krystallen gegenüber dem Verhältnis Ra/Ba in der Restlauge pro Gewichtseinheit (Fraktionierung bei 20°).

Krystallen bei der fraktionierten Krystallisation besteht. Denn bei den Bromiden erfolgt eine bedeutend größere Anreicherung als bei den Chloriden, obwohl der Löslichkeits-Unterschied bei den Bromiden sogar etwas kleiner ist als bei den Chloriden. Sehr interessant ist die Betrachtung der Verhältnisse bei den Nitraten. Über das Ergebnis der Fraktionierung der Nitrate von Barium und Radium liegen in der Literatur zwei Angaben vor. Nach M. Curie<sup>34)</sup> führt die fraktionierte Krystallisation der Nitrate zu keinem brauchbaren Ergebnis. W. Chlopin<sup>35)</sup> konnte bei der fraktionierten Fällung der Nitrate mit  $\text{HNO}_3$  und bei der fraktionierten Krystallisation eine beträchtliche Anreicherung des Radiums in den Krystallen feststellen. Da nun die Bestimmung der Löslichkeit von  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  überraschenderweise ergab, daß  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  leichter löslich ist als  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , war es wünschenswert, die Verteilung von Ba und Ra in den Krystallen bei der fraktionierten Krystallisation der Nitrate aus wäßriger Lösung noch einmal zu überprüfen. Die Versuche wurden von Hrn. cand. chem. Hans Käding im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie ausgeführt. Er wird in einer eigenen Arbeit ausführlicher darüber berichten. Es wurden wechselnde Mengen (1–50%) des in Lösung vorhandenen  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  unter Anwesenheit von Thorium X bei  $0^\circ$ ,  $20^\circ$  und  $40^\circ$  auskrystallisiert. Dabei wurde in allen Fällen eine deutliche, wenn auch nicht sehr große Anreicherung des Radiums (ThX) in den Krystallen festgestellt (bei  $20^\circ$  Fraktionierungs-Koeffizient 1.6). Es liegt also hier der überraschende Fall vor, daß bei der fraktionierten Krystallisation zweier Salze mit gleichem Anion, die vermutlich lückenlose Mischkrystalle miteinander bilden, die an sich leichter lösliche Komponente in den Krystallen angereichert wird. In Berücksichtigung dieser Tatsache und auch der Verhältnisse bei den Bromiden und Chloriden ist wohl an einen maßgebenden Einfluß kristallochemischer Kräfte bei der Bildung von Mischkrystallen zu denken. Eine Erklärung durch die Löslichkeits-Unterschiede der reinen Komponenten allein reicht nicht aus.

### 19. W. Ipatiew, N. Orlow, N. Lichatschew: Über das Cracken einiger organischer Verbindungen unter hohem Wasserstoff-Druck.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften in Leningrad.]  
(Eingegangen am 2. Juli 1929.)

Die Umwandlungen, die gewisse aromatische Verbindungen unter dem Einfluß von hoher Temperatur und hohem Wasserstoff-Druck erleiden, sind von uns in einer Reihe von Arbeiten studiert worden<sup>1)</sup>. Diese Untersuchungen bringen Licht in die chemischen Vorgänge bei den Prozessen, welche als verschiedene Crackverfahren, Bergius-Verfahren u. dergl. neuerdings so große praktische Bedeutung gewonnen haben. Wir halten es daher für lohnend, unsere Untersuchungen fortzuführen und sie auf das Studium

<sup>34)</sup> M. Curie, Die Radioaktivität, übersetzt von B. Finkelstein, Leipzig, Bd. 1, S. 170.

<sup>35)</sup> W. Chlopin, Ztschr. anorgan. Chem. **143**, 97 [1925]; W. Chlopin, A. Polesitzki und P. Tolmatscheff, Ztschr. physikal. Chem. A **145**, 57 [1929].

<sup>1)</sup> B. **60**, 1950, 1963 [1927], **62**, 593, 710, 719 [1929].