

300. E. Ebler und M. Fellner:

Über die Anreicherung und Isolierung radioaktiver Substanzen durch »fraktionierte Adsorption«<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 19. Juli 1911.)

Die bisher für die Anreicherung und Reindarstellung von Radiumsalzen und anderen radioaktiven Substanzen benutzten Methoden beruhen fast ausschließlich auf fraktionierter Krystallisation, fraktionierter Fällung und fraktionierter Sublimation.

Für die technische Gewinnung radioaktiver Stoffe in größerem Maßstabe kommen insbesondere die fraktionierte Krystallisation und die fraktionierte Fällung in Betracht.

Beide Verfahren haben schwerwiegende Nachteile. Die fraktionierte Krystallisation läßt sich naturgemäß nur auf schon weitgehend angereicherte Präparate anwenden, und versagt bei den zunächst stets vorhandenen sehr verdünnten Lösungen radioaktiver Stoffe, die wie sie aus den Mineral-Aufschlüssen resultieren, stets eine große Anzahl inaktiver Substanzen im Überschuß enthalten. Aber auch bei der weiteren Reinigung hochaktiver angereicherter Präparate hat die fraktionierte Krystallisation Nachteile, denn in dem Maße, wie die zu verarbeitenden Substanzmengen mit steigender Aktivität kleinere werden, hat man bei den mit solchen kleinen Substanzmengen auszuführenden Operationen immer größere Verluste zu gewärtigen.

Die Methoden der »fraktionierten Fällung« lassen sich andererseits wegen der noch größeren Substanzverluste nur auf die verdünnten Lösungen anwenden, bedingen aber auch hierbei, namentlich wenn öfters wiederholt, wegen der vielen auszuführenden Operationen große Verluste an aktiver Substanz.

So ist es erklärlich, daß selbst bei der Verarbeitung des bestuntersuchten Materiales, des Joachimsthaler Uranpecherzes, auf Radium sowohl nach dem Curie-Bémont-Debierneschen<sup>2)</sup>, als auch nach modifizierten Verfahren von L. Haitinger und K. Ulrich<sup>3)</sup> und des Radiumwerkes Neulengbach<sup>4)</sup>, die alle ein aus fraktionierten Fällungen

<sup>1)</sup> Kurzer Auszug einer demnächst in der »Zeitschrift für anorganische Chemie« erscheinenden ausführlichen Abhandlung. Vergl. auch Deutsche Patentanmeldung Klasse 12 m, E. 16731 v. 6. 3. 1911.

<sup>2)</sup> Curie, Dissertation S. 24. — C. r. 127, 175, 1215 [1898].

<sup>3)</sup> Mitteilungen der Radium-Kommission d. Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. I. [1908].

<sup>4)</sup> Al. Fischer, Pharm. Post. 44, 193 [1911].

und fraktionierten Krystallisationen kombiniertes Verfahren darstellen, im besten Falle nur etwa 40 % des im Erze enthaltenen Radiums in reinem Zustande gewonnen werden, während sich die restlichen 60% auf etwa 20 Trennungsfractionen verzetteln<sup>1)</sup>.

In dem ausgesprochen selektiven Adsorptionsvermögen, das bestimmte Kolloide zu bestimmten radioaktiven Substanzen zeigen, fanden wir nun ein Mittel, um ohne viele Operationen und infolgedessen ohne große Substanzverluste radioaktive Substanzen anzureichern. Wenn man ferner als Adsorbentien solche Kolloide auswählt, die sich vermöge ihrer chemischen Natur leicht verflüchtigen lassen (wie z. B. Kieselsäure als Siliciumfluorid oder Arsentrisulfid als Arsenrichlorid oder Schwefel durch Erhitzen), kann man die adsorbierte radioaktive Substanz, die nach Verflüchtigung des Kolloids im konzentrierten Zustande hinterbleibt, in Lösung bringen und abermals mit Kolloid behandeln usw.

Auch die noch in Lösung gebliebenen, nicht adsorbierten Bestandteile lassen sich beliebig oft mit adsorbierendem Kolloid behandeln, ohne daß die Gefahr besteht, die aktive Substanz durch das Kolloid selbst zu verdünnen, denn dieses läßt sich jederzeit ohne Verluste an aktiver Substanz rückstandslos verflüchtigen. Durch dieses abwechselnde und beliebig oft wiederholbare Adsorbieren vermittels Kolloid und Verflüchtigen dieses läßt sich die Adsorption zu einer »fraktionierten« gestalten.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es sich sowohl auf die ganz verdünnten Lösungen, die beliebige inaktive Stoffe im Überschusse enthalten dürfen (Erzaufschlüsse u. a.), als auch auf hochaktive angereicherte Präparate anwenden läßt.

Die Übelstände, die die fraktionierte Krystallisation beim Arbeiten mit kleinsten Mengen hat, kommen hierbei nicht in Betracht, denn man hat bei der »fraktionierten Adsorption« diese kleinsten Substanzmengen bis zur Beendigung des Anreicherungsverfahrens stets in einer sehr wohl zu handhabenden Menge des Kolloids bzw. des Lösungsmittels verteilt.

Wir verwandten zu unseren Versuchen zunächst Kieselsäurehydrat, eine Substanz, die sich billig herstellen und vor allen Dingen als Fluorid sehr leicht rückstandslos verflüchtigen läßt, wobei die radioaktiven Substanzen in einem Zustande hinterbleiben, der zur weiteren Verarbeitung sehr geeignet ist.

<sup>1)</sup> Vergl. Helene Souczek, Mitteilungen der Radium-Kommission d. Kaiserl. Akademie d. Wissenschaften in Wien. V. [1910].

Wir untersuchten zunächst die Adsorption von Radium, Radioblei (RaD, RaE und RaF [Polonium]), Radiumemanation und von Uran X gegen Kieselsäurehydrat<sup>1)</sup> und konnten feststellen, daß die genannten radioaktiven Stoffe außerordentlich stark von Kieselsäurehydrat aus ihren Lösungen (bezw. bei der Radium-Emanation Mischungen mit Gasen) adsorbiert werden.

Für die Anreicherung durch »fraktionierte Adsorption« in kleinen Mengen schon stark aktiver Präparate ist es notwendig, eine Kieselsäure zu verwenden, die bei der Verflüchtigung mit Flußsäure rückstandslos vertreibbar ist. Die auf dem gewöhnlichen Wege, durch Dialyse angesäuerter Natriumsilicatlösungen dargestellte Kieselsäure genügt dieser Anforderung nicht. Wir beschrieben deshalb kürzlich eine Methode<sup>2)</sup> zur Gewinnung vollständig rückstandslos vertreibbarer Kieselsäure, die auf der Hydrolyse verdünnten Siliciumtetrachlorid-Dampfes und nachheriger Dialyse des hydrolysierten Produktes beruht. Wir arbeiteten speziell mit einer Kieselsäure, deren Zusammensetzung ungefähr der Metakieselsäure,  $H_2SiO_3$ , entsprach.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß man die in Bezug auf ihr Gewicht und Radioaktivität definierten radioaktiven Substanzen mit einer bestimmten Menge Wasser in Lösung brachte und diese in zugeschmolzenen Glasröhren mit einer bestimmten Menge der Kieselsäure bei bestimmter Temperatur eine bestimmte Zeit schüttelte. Alsdann wurde durch Zentrifugieren oder Filtrieren die Kieselsäure von der Lösung getrennt und die Lösung eingedampft.

Die Kieselsäure wurde in Platinschalen mittels reiner Flußsäure vertrieben und alle erhaltenen Rückstände in Bezug auf ihre Aktivität geprüft, nachdem sich in jedem einzelnen Falle das radioaktive Gleichgewicht eingestellt hatte.

Bei den Versuchen mit stärkeren Radiumpräparaten wurde sowohl in dem geringfügigen Rückstand, der nach dem Vertreiben der Kieselsäure hinterblieb, als auch in den eingedampften Filtraten von der Kieselsäure das Radium quantitativ bestimmt, und zwar nach der Methode von Eve<sup>3)</sup> durch Messung der  $\gamma$ -Strahlung der im Gleich-

1) Wir untersuchten zunächst das Verhalten von Kieselsäure, weil — abgesehen von der leichten Vertreibbarkeit der Kieselsäure — die Adsorption radioaktiver Substanzen durch Kieselsäure, die eines der Hauptprodukte der atmosphärischen Verwitterung eruptiver Gesteine ist, in der Natur eine wesentliche Rolle in der Verteilung radioaktiver Stoffe in Quellensedimenten und Gesteinen (besonders Sedimentgesteinen) spielt.

2) E. Ebler und M. Fellner, B. 44, 1915 [1911].

3) Le Radium 3, 225 [1906].

gewicht vorhandenen Menge Radium C und Vergleich unter denselben Bedingungen mit einem Radiumpräparat von bekanntem Radium-Gehalt<sup>1)</sup>).

Zu diesem Zweck wurden die zu messenden Substanzen in Bleischachteln<sup>2)</sup> von allseitig 1 cm Dicke in die Ionisierungskammer gebracht.

Zu den Messungen diente ein Wulfsches Quarzfaden-Elektrometer<sup>3)</sup> mit direkt aufgesetzter Ionisierungskammer.

Bei den schwächeren Radiumpräparaten und auch bei den Versuchen mit Radioblei wurde durch jeweilige Messung der Gesamtstrahlung nach eingetretenem Gleichgewicht das Verhältnis der Aktivität im adsorbierten und nicht adsorbierten Teile ermittelt.

Bei den Versuchen mit Uran-[Uran X]-Gemengen wurde zur Bestimmung der [Uran X]-Menge im adsorbierten und nicht adsorbierten Teil das prozentuale Verhältnis der ( $\beta + \gamma$ )-Strahlung zur Gesamtstrahlung ermittelt. [Uran X]-freies Uran emittiert nur  $\alpha$ -Strahlen.

Die Ergebnisse einiger Versuche sind in den folgenden Tabellen I—IV (S. 2336 und 2337) wiedergegeben.

Man ersieht daraus, daß die Adsorption des Radiums, des Radiobleies (RaD, RaE, RaF)<sup>4)</sup> und des Urans X durch kolloidale Kieselsäure, namentlich wenn man die Adsorption fraktioniert gestaltet, ein Anreicherungs- bzw. Isolierungsverfahren für diese radioaktiven Substanzen ist, das abgesehen von den oben erwähnten allgemeinen Vorzügen der »fraktionierten Adsorption« noch den weiteren Vorteil gewährt, daß die Radioaktivitätsintervalle zwischen den einzelnen Frak-

<sup>1)</sup> Diese Methode ist hier, wo in den Radiumpräparaten die Abwesenheit von Thoriumprodukten festgestellt worden war, erlaubt. Sonst hätte man, da Thorium D ebenfalls eine durchdringende  $\gamma$ -Strahlung liefert, das Radium durch die im Gleichgewicht vorhandene Menge Emanation bestimmen müssen.

<sup>2)</sup> E. Ebler, B. 43, 2617 [1910].

<sup>3)</sup> Ph. Ch. 8, 78, 246, 527 [1907]; 10, 251 [1909].

<sup>4)</sup> Wir erhielten gelegentlich dieser Untersuchungen Anhaltspunkte dafür, daß durch die Adsorption mittels Kieselsäure auch das Gleichgewicht zwischen den radioaktiven Bestandteilen des Radiobleies (RaD, RaE, RaF) gestört wird, und zwar in dem Sinne, daß der adsorbierte Anteil etwas reicher an Radium F (Polonium) und der nicht adsorbierte Anteil reicher an Radium D wird, als dem radioaktiven Gleichgewicht entspricht. Die daraus sich ergebende Möglichkeit, durch »fraktionierte Adsorption« Polonium zu isolieren, soll demnächst an Polonium-Wismut-Präparaten aus Pechblende untersucht werden.

Tabelle I.)  
 Barium-Radiumchlorid-Lösung und Kieselsäure-Gel.

Ausgangs-Substanz	Gewicht des Kieselsäure-hydrates	Gewicht des Lösungsmittels in g	Dauer des Schüttelns	Temperatur	Gewicht des nicht adsorbierten Teiles in g	Gewicht des adsorbierten Teiles in g	Ra (net.) in mg im nicht adsorbierten Teil	Ra (net.) in mg im adsorbierten Teil	Adsorbiertes Radium in % der Gesamtmenge
Gewicht in g									
0.0264	1.1256	24.5	4 1/2 Stdn.	86°	0.0225	0.0004	0	$3.20 \times 10^{-2}$	100
0.0312	4.1492	21.7	4 1/2 Stdn.	86°	0.0218	0.0084	$0.34 \times 10^{-2}$	$3.23 \times 10^{-2}$	86

 Tabelle II.  
 Barium-Radiumchlorid-Lösung und Kieselsäure-Gel.

Ausgangs-Substanz	Gewicht des Kieselsäure-hydrates in g	Gewicht des Lösungsmittels in g	Dauer des Schüttelns	Temperatur	Gewicht des nicht adsorbierten Teiles in g	Gewicht des adsorbierten Teiles in g	Aktivität des nicht adsorbierten Teiles in Volt/Stdn.	Aktivität des adsorbierten Teiles in Volt/Stdn.	Verhältnis des adsorbierten zum nicht adsorbierten Teil
Gewicht in g									
0.0540	1.2976	50.0	24 Stdn.	15°	0.0435	0.0108	1182.9	15 832.0	13.4 : 1
0.0042	1.1192	25.39	3 1/2 Stdn.	80°	0.0118	0.0016	377.0	4 231.3	11.2 : 1
0.0042	0.9976	27.45	5 Stdn.	80°	0.0184	0.0013	118.0	4 191.2	35.5 : 1

Wenn bei dieser und auch den folgenden Versuchsreihen bisweilen die Summen der Gewichte der Eindampfrückstände der Filtrate und der Abrauchrückstände der Kieselsäure nicht mit dem Gewicht der Ausgangssubstanz übereinstimmen, so liegt dies daran, daß kein besonderer Wert darauf gelegt wurde, die Substanzen bis zur Gewichtskonstanz zu erwärmen; es war uns stets wichtiger, inäolische Rückstände zu erhalten. Bisweilen geht etwas Kieselsäure in die wäßrige Lösung; dann übertrifft das Gewicht der Komponenten scheinbar das Gewicht der Ausgangssubstanz.

Tabelle III.  
Radioblei und Kieselsäure-Gel.

Ausgangs-Substanz	Gewicht des Kieselsäurehydrates in g	Gewicht des Lösungsmittels in g	Dauer des Schüttelns	Temperatur	Gewicht des nicht adsorbierten Teiles in g	Gewicht des adsorbierten Teiles in g	Aktivität des nicht adsorbierten Teiles in Volt/Stdh.	Aktivität des adsorbierten Teiles in Volt/Stdh. <sup>1)</sup>	Verhältnis der Aktivität im adsorbierten zum nicht adsorbierten Teil
Gewicht in g									
Aktivität in Volt/Stdh.									
1.6995	2.0532	60.0	25 Stdh.	15°	1.3394	0.0153	231.3	4724.7	20.4 : 1
0.1430	0.9896	22.2	2 Stdh.	80°	0.1355	0.0114	80.4	562.4	7.0 : 1
0.1428	4.1620	23.4	2 Stdh.	80°	0.1081	0.0507	81.0	764.7	9.4 : 1

Tabelle IV.  
Uran-[Uran X]-Lösung und Kieselsäure-Gel.

Verhältnis der ( $\beta + \gamma$ )-Strahlung zur Gesamtstrahlung in Prozenten ( $\beta + \gamma$ )-Strahlung		Gewicht des nach der Vertreibung der Kieselsäure hinterbleibenden Rückstandes von Uran X	
in der zurückbleibenden Kieselsäure	in dem Rückstand nach Verflüchtigung der Kieselsäure	in dem eingedampften Filtrat	in dem Filtrat nach nochmaliger Behandlung mit Kieselsäure
62.5	17.7	3.4	0.1
			0.0006 g

<sup>1)</sup> Die Zunahme der Aktivität des adsorbierten Teiles gegenüber derjenigen der Ausgangs-Substanz ist eine scheinbare und beruht auf der Entfernung der inaktiven Materie (Bleisalze), die in der Ausgangssubstanz stark absorbierend auf die leicht absorbierbaren  $\alpha$ -Strahlen des Ra F eingewirkt hat.

tionen weit größere sind als bei den bisher bekannten Methoden der Isolierung radioaktiver Substanzen <sup>1)</sup>.

Bemerkenswert ist der viel kleiner werdende Prozentsatz an  $(\beta + \gamma)$ -Strahlung im adsorbierten Teile, wenn man in diesem die Kieselsäure vertrieben hat. Dieses Verhalten rührt daher, daß das Uran X außer den durchdringenden  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen eine außerordentlich weiche (weicher als alle bekannten  $\alpha$ -Strahlen, Extinktionsdicke für Aluminium  $A = 6.7 \times 10^{-4}$  cm <sup>2)</sup>) Strahlung aussendet, die nach den Untersuchungen von M. Levin <sup>3)</sup> aber offenbar keine  $\alpha$ -Strahlung ist.

Diese außerordentlich leicht absorbierbare Strahlung kommt erst in den von der Kieselsäure befreiten [Uran X]-Präparaten zur vollen Geltung, während sie in dem mit Kieselsäure vermengten Uran X auch in dünner Schicht zum größten Teil von der beigemengten Kieselsäure absorbiert wird, wodurch das Verhältnis  $\frac{(\beta + \gamma)}{(\beta + \gamma + \alpha)}$ -Strahlung größer wird.

Die Versuche werden mit anderen radioaktiven Substanzen und mit anderen Kolloiden fortgesetzt.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

<sup>1)</sup> Die Methoden von H. Becquerel (C. r. 141, 85, II. [1905]), M. Levin (Phys. Ztschr. 7, 695 [1906]), sowie H. Schlundt und R. B. Moore (Phil. Mag. [2] 12, 393 [1906]) zur Trennung des Urans X vom Uran sind typische Adsorptionsmethoden, vergl. A. Ritzel, Ph. Ch. 67, 724 [1909]. — Die mancherlei Abtrennungsmethoden radioaktiver Stoffe durch Fällung bei gleichzeitiger Fällung von Bariumsulfat sind wohl alle keine echten Fällungsreaktionen (in dem Sinne, daß das Löslichkeitsprodukt der Sulfate überschritten würde), sondern beruhen auf einer Adsorption durch Bariumsulfat. Sie gestatten aber nicht, und das ist der wesentliche Unterschied der hier beschriebenen Methode, eine weitgehende Fraktionierung der aktiven Substanz durch Adsorption.

<sup>2)</sup> V. F. Hess, Sitz.-Ber. d. Kais. Akademie d. Wissenschaften in Wien. Bd. CXVI. Abt. IIa. S. 109 [1907].

<sup>3)</sup> Phys. Ztschr. 8, 585 [1907].