

Das Reaktionsprodukt wurde bei Atmosphärendruck (760 mm) fraktioniert. Von 135—165° gingen 11.4 g über; nach weiterem zweimaligen Fraktionieren war der Siedepunkt des so gewonnenen Halbacetals 139—145°, korr.

0.1615 g Sbst.: 0.3829 g CO₂, 0.1585 g H₂O.

C₇H₁₄O₂ (130.14). Ber. C 64.57, H 10.84.

Gef. » 64.68, » 10.98.

$n_D^{18.0} = 1.4164$. $d_4^{18.0} = 0.9225$.

M_D: Ber. (C₇H₁₄O₂) 35.61. Gef. 35.43.

Das Halbacetal ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von acetalartigem, ganz entfernt an Pfefferminz erinnerndem Geruch. Es reduziert bei Zimmertemperatur ammoniakalische Silberlösung nicht, Fehlingsche Lösung auch beim Kochen nicht. In Wasser ist es recht schwer löslich, mit den gebräuchlichen organischen Flüssigkeiten mischbar.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im kochenden Wasserbad wird das Acetal sehr rasch verändert. Der acetalartige Geruch verschwindet und an seine Stelle tritt ein fettig-brenzlicher. Dabei trübt sich die Flüssigkeit unter geringer Verfärbung. Wendet man dabei n_{10} -Salzsäure an, so läßt sich nach 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. mit Fehlingscher Lösung etwas Aldehyd nachweisen, bei 2-n. Salzsäure aber ist keine Reduktion mehr festzustellen. Der bei der Hydrolyse entstehende Aldehyd wird zu schnell selbst weiter verändert.

203. Otto Hahn und Lise Meitner. Über die chemischen Eigenschaften des Protaktiniums.

I. Mitteilung. Abscheidung des Protaktiniums aus Pechblende.

(Eingegangen 7. August 1919).

Über die Auffindung der Muttersubstanz des Aktiniums haben wir an einer anderen Stelle berichtet¹⁾. Sie wurde charakterisiert als neues radioaktives Element von langer Lebensdauer, das typische α -Strahlen aussendet. Aus dem Durchdringungsbereich dieser α -Strahlen ließ sich vorläufig berechnen, daß die Halbwertszeit des neuen Körpers vermutlich zwischen 1200 und 180 000 Jahren liegt.

Die Bildung des Aktiniums aus der Muttersubstanz ließ sich mit großer Leichtigkeit messend verfolgen. Ein im Dezember 1917 hergestelltes Präparat zeigte anfänglich nur ganz minimale Spuren von Aktinium-Emanation. Nach Verlauf eines Monats war dessen Wirkung

¹⁾ O. Hahn und L. Meitner, Phys. Ztschr. 19, 208—218 [1918].

schon über 40-mal so groß und nach Verlauf eines Jahres über 2000-mal so groß als zu Beginn. Der Anstieg geht seitdem ungefähr geradlinig weiter, und aus der Halbwertszeit des Aktiniums und der im Vergleich dazu als konstant anzusehenden Aktivität der Muttersubstanz läßt sich leicht berechnen, daß das radioaktive Gleichgewicht zwischen der neuen Substanz und dem Aktinium nach etwa 100 Jahren erreicht sein wird.

Wir haben das neue Element Protaktinium genannt, mit dem chemischen Symbol Pa.

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung haben wir gezeigt¹⁾, daß man aus den α -Strahlen-Zunahmekurven von ursprünglichen aktiniumfreiem Protaktinium einen Schluß auf die Lebensdauer des Aktiniums ziehen kann.

Der so erhaltene Wert stimmt befriedigend mit den direkten Abklümmungsmessungen an Aktinium und ergibt für die Halbwertszeit des Aktiniums den Wert 20 Jahre. Aus dieser Unbeständigkeit des Aktiniums im Verein mit seiner Stellung im periodischen System als höherem Homologen des Lanthans erklären sich zum Teil auch die großen Schwierigkeiten, die sich einer wirksamen Konzentration des Aktiniums entgegengestellt haben, sowie der vergebliche Versuch, neue Linien im Spektrum konzentrierter Aktiniumpräparate zu entdecken²⁾.

In unserer ersten Mitteilung über das Protaktinium gingen wir schon kurz auf die chemischen Eigenschaften dieser Substanz ein. Bei der Suche danach hatten wir uns von der Überzeugung leiten lassen, daß die Muttersubstanz des Aktiniums ein höheres Homologes des Tantalums sein müsse. Diese Vermutung hat sich als richtig herausgestellt. Der Platz des Protaktiniums im Periodischen System ist zweifellos auf der untersten Horizontalreihe zwischen dem Thorium und dem Uran. An dieser Stelle befand sich vorher schon das von Fajans und Göhring entdeckte $U X_2$, von den Entdeckern wegen seiner kurzen Lebensdauer Brevium genannt³⁾; dieses hat eine Halbwertszeit von 1.15 Minuten, läßt sich als chemisches Individuum also naturgemäß nicht herstellen.

Durch die verhältnismäßig große Beständigkeit des Protaktiniums kann man mit der Möglichkeit rechnen, das neue radioaktive Element später auch als neues chemisches Element zu charakterisieren. Allerdings sind die Mengen, in denen das Protaktinium in der Pechblende vorkommt, sehr gering. Denn die Aktiniumreihe bildet ja nur eine Zweiglinie der Uran-Radium-Reihe, und das Abzweignungsverhältnis ist,

¹⁾ O. Hahn und L. Meitner, Phys. Ztschr. 20, 127—130 [1919].

²⁾ F. Giesel B. 37, 1696 [1904].

³⁾ K. Fajans und Göhring, Phys. Ztschr. 14, 877—884 [1913].

wie wir sehen werden, noch beträchtlich geringer, als bis jetzt angenommen wurde. Die zu erwartenden Gewichtsmengen des neuen Elements hängen neben dem Abzweignungsverhältnis im wesentlichen von der Lebensdauer des Protaktiniums ab, die sich vorerst nur in den eben angeführten Grenzen angeben läßt.

Als Ausgangsmaterial für die erste Abscheidung des Protaktiniums diente der hauptsächlich aus Kieselsäure bestehende unlösliche Rückstand, der beim Auflösen von Pechblende in Salpetersäure übrig bleibt resp. sich ausscheidet.

Wiederholt man den Prozeß der Salpetersäure-Extraktion einigemale, so werden alle bekannten radioaktiven Substanzen der Pechblende einschließlich des Radiums nahezu quantitativ entfernt. Der zurückbleibende Rückstand ist im Verhältnis zum Ausgangsmaterial nur sehr schwach aktiv. Aber diese Aktivität rührt bereits zum größten Teile vom Protaktinium her. Wird ein solcher Rückstand in dünner Schicht auf ein Aluminiumblech aufgestrichen, und seine Aktivität über längere Zeit messend verfolgt, so zeigt er nach anfänglichen Abweichungen, die vom Zerfall geringer Mengen Polonium (oder auch etwas RaE und UX) herrühren, eine geradlinige Zunahme, und zwar erfolgt die Zunahme sehr viel schneller, wenn nur durchdringende α -Strahlen zur Messung gelangen, als wenn weiche Strahlen untersucht werden. Dies stimmt durchaus mit den Eigenschaften des Protaktiniums überein, das seinerseits weiche α -Strahlen emittiert, die durchdringenden α -Strahlen des Aktiniums aber erst allmählich entstehen läßt. Im ersteren Falle werden die α -Strahlen des Protaktiniums mitgemessen, die Zunahme der Gesamtstrahlung erfolgt also wesentlich langsamer als im letzteren Falle, wo die Strahlung ungefähr vom Werte Null anfängt.

In einem mehrere Jahre alten Rückstand einer Pechblende-Salpetersäure-Extraktion konnten wir mit Leichtigkeit das nachgebildete Aktinium schon durch den aktiven Niederschlag, den es an eine gegenübergestellte negativ aufgeladene Platte abgibt, erkennen.

Um nun aus einem solchen Pechblende-Rückstand das Protaktinium möglichst rein, d. h. wirklich frei von allen anderen radioaktiven Substanzen, herzustellen, verfahren wir, wie schon a. a. O. kurz erwähnt, folgendermaßen:

Der Rückstand — etwa aus 2 g Pechblende erhalten — wurde nach Zugabe von 10–20 mg Tantalpentoxyd mit wenig konzentrierter Schwefelsäure und einem Überschuß von 40% Flußsäure einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Der Rückflußkühler bestand nach dem Vorbilde von Ruff und Schiller¹⁾ einfach darin, daß der das aufzulösende Material

¹⁾ O. Ruff und E. Schiller, Z. a. Ch. 72, 329–357 [1911].

enthaltende Platintiegel mit einer größeren Platinschale bedeckt wurde, die mit kaltem Wasser gefüllt war.

Die Einwirkung der Flußsäure geht ohne jede Schwierigkeit von statten. Bei stark geglühten Rückständen, oder bei Mineral-Aufschlüssen läßt man die Flußsäure zweckmäßig einige Stunden einwirken, doch genügt meist schon eine Stunde. Dann wird mit Wasser verdünnt und nach dem Abkühlen durch einen paraffinierten Trichter filtriert. Das klare Filtrat wird eingedampft, die Schwefelsäure vorsichtig abgeraucht und dann kurze Zeit schwach auf freier Flamme geglüht. Starkes Glühen ist wegen des in fast allen Rückständen enthaltenen Eisens zu vermeiden.

Die beim Abrauchen mit Schwefelsäure aus dem Tantalfluorid entstandene Tantalsäure ist durch das schwache Glühen in Säuren unlöslich geworden.

Der Rückstand wird jetzt mit Königswasser 15—30 Min. gekocht, wobei sich Eisen, Zirkon etc. lösen, das Tantal ungelöst bleibt. Bei dem Tantal findet sich das Protaktinium.

Daß es sich dabei tatsächlich um das Protaktinium handelt, ließ sich leicht an seinem radioaktiven Verhalten nachweisen, vor allem seiner konstanten Aktivitätszunahme. Ähnliche, sich über lange Zeiträume erstreckende Aktivitätszunahmen mit vorherrschend stark absorbierbarer α -Strahlung finden sich zwar auch noch beim Radioblei und in gewisser Weise beim Ionium. Schon durch die chemische Abscheidung der Substanz an Tantal war aber die Anwesenheit von erheblichen Mengen Ionium und vor allem Radioblei sehr unwahrscheinlich. Bewiesen wurde deren Abwesenheit durch einen einfachen Indicator-Versuch. Er bestand darin, daß man dem auf Ionium und Radioblei zu prüfenden Protaktinium leicht meßbare Mengen UX und ThB zusetzte. UX ist ein Isotop des Ioniums und durch seine durchdringenden β -Strahlen und seine Halbwertszeit von 24.6 Tagen nicht zu verkennen; ThB ist ein Isotop des Radiobleis und durch seine Halbwertszeit von 10.6 Stunden charakterisiert. Dem geglühten ungelösten Tantal + Protaktinium wurden nun die Lösungen von UX und ThB plus einigen mg Thornitrat und Bleinitrat zugegeben, dann der Flußsäure-Aufschluß gemacht. Es resultiert gelöstes Tantal + Protaktinium und ungelöstes Thor und Bleifluorid. Die zugegebenen Isotopen des Thors und Bleis fanden sich dann zu 99% im Ungelösten, die vorher beim Tantal gefundene Aktivität war wieder bei diesem.

Es sei hier aber erwähnt, daß wir bei der Herstellung von Protaktinium aus Ionium enthaltenden Ausgangsmaterialien früher zuweilen ein mit Ionium verunreinigtes Protaktinium erhielten. Es handelt sich dabei um Fälle, wo dem Ionium nur minimale Spuren Thorium beigemischt waren. Diese gingen dann zu einem gewissen Bruchteil in Lösung, wurden durch das Glühen des Sulfats schwer löslich und fanden sich daher teilweise im Protaktinium. Man kann

das Ionium dann leicht von dem Protaktinium durch einen erneuten Flußsäure-Aufschluß quantitativ abtrennen, wenn man der aufzuschließenden Masse einige Milligramm Thornitrat zusetzt. Eine gleichzeitig zugegebene dosierte Menge Uran X läßt dann sofort die überraschend gute Trennung des Ioniums vom Protaktinium auf einfachste Weise erkennen.

In der Folge haben wir allen Flußsäure-Aufschlüssen einige Milligramm Thornitrat zugesetzt und seitdem Verunreinigungen des Protaktiniums durch Ionium nicht mehr beobachtet.

Der Nachweis und die chemische Abscheidung des Protaktiniums aus dem Rückstand einer gewöhnlichen Pechblende-Extraktion gelingt also ohne Schwierigkeit. Unbeantwortet bleibt aber vorerst die Frage, ob man mittels dieser Methode auch die Gesamtmenge des in dem Uranmineral enthaltenen Protaktiniums abscheidet.

Die aus einer gegebenen Menge Mineral zu erwartende Menge der neuen Substanz läßt sich leicht wenigstens angenähert bestimmen, wenn man unter Berücksichtigung des Abzweignungsverhältnisses der Aktiniumreihe zur Uranreihe den Betrag der zu erwartenden α -Strahlung des Protaktiniums berechnet im Vergleich mit der α -Strahlung des in dem Mineral enthaltenen Urans.

Als wahrscheinlichsten Mittelwert für dieses Abzweignungsverhältnis hat Rutherford aus Boltwoodschen Analysen die Zahl 8 % berechnet; das heißt also, von 100 Uranatomen wandeln sich 8 in die Aktiniumreihe, die übrigen 92 in die Ionium-Radium-Reihe um.

Legt man diesen bis jetzt allgemein angenommenen Wert der Berechnung zugrunde, so müßte man aus einem Mineral, dessen Uran- α -Aktivität den Wert z hat, für das Protaktinium die Aktivität $\frac{0.08 \cdot z}{2}$ erwarten, wobei der Nenner 2 davon herrührt, daß die α -Aktivität des Urans von den beiden α -Strahlern Uran I und Uran II herrührt. Unter gleichen Bedingungen gemessen, müßte also die α -Strahlung des Protaktiniums 4 % der α -Strahlung des Urans eines beliebigen Uranminerals ausmachen (wobei noch eine Korrektur wegen der verschieden durchdringenden α -Strahlen der einzelnen Produkte anzubringen ist).

Der Vergleich der Strahlungsstärke unserer aus Pechblenderückständen erhaltenen Protaktinium-Präparate mit entsprechenden Uranmengen hat ergeben, daß unsere Präparate ganz wesentlich schwächer aktiv waren, als dem berechneten Werte entsprach. Dies konnte zwei Ursachen haben: Entweder geht beim Auflösen der Pechblende in Salpetersäure ein beträchtlicher Teil des Protaktiniums in Lösung, oder aber der Wert von 8 % für das Abzweignungsverhältnis ist zu hoch.

Natürlich konnten auch beide Ursachen zutreffen. Da das Abzweignungsverhältnis der Größenordnung nach als richtig anzunehmen war, so folgte daraus, daß beim Auflösen der Pechblende in Salpetersäure ein beträchtlicher Teil des Protaktiniums in Lösung geht, die Ausbeuten nach dieser Methode also unbefriedigend sind.

Wir haben daher einige andere Wege zur Herstellung des Protaktiniums aus Pechblende beschritten. Es sollte eine Methode gefunden werden, die das Protaktinium möglichst quantitativ abzuscheiden gestattet; kannte man dann die in Pechblende bekannten Urangehalts tatsächlich enthaltene Protaktiniummenge — immer an seiner α -Strahlung gemessen —, dann konnte man andererseits aus der Aktivität des Protaktiniums, verglichen mit der des Urans, umgekehrt einen Schluß auf das oben erwähnte Abzweignungsverhältnis Aktinium:Uran ziehen.

Auf den letzteren Punkt gehen wir in dieser Arbeit nicht ausführlich ein, er bildet mit einer Anzahl sich aus dem Abzweignungsverhältnis ergebender weiterer Fragen den Inhalt einer etwa gleichzeitig an anderer Stelle erscheinenden Mitteilung über den Ursprung des Aktiniums. Hier sei vor allem etwas ausführlicher auf die chemische Abscheidung des Protaktiniums aus der Pechblende eingegangen.

Bei unseren Versuchen handelte es sich nicht so sehr darum, einen einzigen Weg, der zur Abscheidung des Elementes Erfolg versprach, bis in kleine Einzelheiten quantitativ festzulegen, sondern mehr um die Verwertung verschiedener Extraktionsverfahren, um zu prüfen, ob man bei der restlosen Durchführung der verschiedenen Wege schließlich zu gleichen Mengen Protaktinium gelangte. Wurden die schließlichen Ausbeuten nach verschiedenen Methoden innerhalb der Fehlergrenzen gleich gefunden, so hatte man die Gewähr dafür, alles Protaktinium abgeschieden zu haben. Denn es ist ja in hohem Maße unwahrscheinlich, daß man beim Variieren der Herstellungsart und der verwendeten Mengen Ausgangsmaterial immer den gleichen prozentischen Fehler machen sollte.

Es sei hier wiederholt, daß vorläufig nicht beabsichtigt war, eine Trennung des Protaktiniums von den Erdsäuren durchzuführen. Im allgemeinen findet sich das Protaktinium zweifellos bei diesen Erdsäuren, nach seiner Stellung im periodischen System steht es ja in seinen chemischen Eigenschaften zwischen denen des Tantals und Titans; werden also diese zur Abscheidung gebracht, dann ist es vermutlich darunter; durch seine radioaktiven Eigenschaften läßt es sich dann immer leicht charakterisieren. In allen Fällen wurde dem Mineral eine gewisse Menge Tantal säure zugegeben, gewöhnlich

$\frac{1}{2}$ bis 1 % des Mineralgewichts, die dann den Extraktionsprozeß mitmachte und schließlich wieder als Tantalsäure zur Wägung gelangte. Für die Auflösung des Tantals hat sich die Flußsäure vorzüglich bewährt, und sie kam immer wieder zur Verwendung. Nicht gelungen ist uns dagegen eine von Weiß und Landecker¹⁾ sehr empfohlene Methode zur Auflösung gefällter Erdsäuregele und ihre dann leicht erfolgende Trennung von anderen Elementen, nämlich die Extraktion der Erdsäuren mittels Schwefelsäure + Wasserstoff-superoxyd. Diese Methode, die auch in neuere Lehrbücher übergegangen ist, scheint für die Extraktion des Tantals unzureichend, wenn nicht überhaupt unanwendbar zu sein. Wir gehen hier auf Einzelheiten nicht ein, sondern hoffen, diese Frage gelegentlich etwas eingehender zu behandeln. Erwähnen möchten wir nur, daß wir bereits im Jahre 1913 die Muttersubstanz des Aktiniums in Pechblende dadurch suchten, daß wir diese mit dem Niob-Tantal-Mineral Columbit aufschlossen und das Niob + Tantal dann daraus abzuschleiden suchten. Zur Reinigung der Erdsäuren verwendeten wir die Weiß-Landeckersche Wasserstoffsuperoxyd-Schwefelsäure-Methode und wiederholten die Auflösung und Wiederausfällung der Erdsäuren mittels SO_2 mehrere Male, um das gesuchte neue radioaktive Element rein zu erhalten. Der Erfolg war negativ. Heute wissen wir, daß die Arbeitshypothese richtig war, aber die Tantal-Reinigungsmethode falsch; durch das häufige Extrahieren nach der oben beschriebenen Methode war wohl schließlich überhaupt kein Tantal mehr in Lösung gegangen und damit auch das damals noch hypothetische Protaktinium uns entgangen.

Der Aufschluß resp. die Auflösung der Pechblende geschah nach drei Methoden.

1. Aufschluß mit Natriumbisulfat.
2. Direkte Zersetzung mittels Flußsäure + Schwefelsäure.
3. Auflösung in Salpetersäure.

Im Falle 1 findet sich das Ta + Pa nach dem Aufschluß gemeinsam mit dem Radium, Radioblei usw. im ungelösten Teil; im Falle 2 findet es sich in der Lösung; im Falle 3 ist es, wie wir sehen werden, auf Ungelöstes und Lösung verteilt. Der allgemeine Gang der Untersuchung war der, daß alle Verarbeitungsteile auf Protaktinium untersucht wurden, indem solchen Verarbeitungen, die kein Tantal mehr enthielten, dieses zugegeben und eine erneute Extraktion vorgenommen wurde. Die Beschreibung der einzelnen Fälle wird dies klarer machen.

¹⁾ Weiß und Landecker, Z. a. Ch. 64, 65 [1909].

I. Aufschluß mit Natriumbisulfat.

Durch den Aufschluß mit Natrium-bisulfat geht der größte Teil der Pechblende in Lösung, vor allem das Uran, die Hauptmenge des Eisens und der Erden. Ungelöst bleiben neben Kieselsäure, Blei und Barium die Erdsäuren, in unserm Falle also die mitaufgeschlossene Tantal säure. Das Protaktinium befindet sich in dem ungelösten Teile und zwar hauptsächlich zusammen mit dem Radium und dem Radio-blei. Um es von diesen zu trennen, wird das Ungelöste mit Flußsäure erschöpfend extrahiert. Dabei geht das Tantal mit dem Protaktinium in Lösung, zurückbleiben das Radium und das Radio-blei. Die Flußsäure-Lösung enthält nun außer dem Tantal noch Eisen und geringe Mengen anderer in Flußsäure löslicher Körper, die vorher mitgerissen oder nicht genügend ausgewaschen worden waren. Diese werden von dem Tantal durch Eindampfen, Abrauchen der Schwefel-säure und Extrahieren mit Königswasser getrennt.

Beispiel 1: 2.0 g feingepulverte Pechblende + 19.7 mg Ta_2O_5 werden allmählich in die Schmelze von 15 g Natriumbisulfat in eine Platinschale eingetragen unter Einhaltung der für den Aufschluß von Tantalmineralien mittels Bisulfats üblichen Regeln. Nach etwa 10 Minuten werden weitere 5 g umgeschmolzenes Bisulfat zugefügt und erneut kurze Zeit unter Umrühren erhitzt. Der kalte, abgeschreckte Schmelzkuchen wird mit 300—400 ccm Wasser aufgekocht und 1—2 Stdn. stark gekocht unter Zugabe von etwas SO_2 (zur quantitativen Abscheidung des Tantals).

Nach dem Absitzenlassen wird unter schwachem Saugen durch Blauband-filter filtriert und ausgewaschen. Ungelöst = A. In Lösung geht B.

Verarbeitung von A. Das Filter wird getrocknet, der Filterinhalt möglichst vom Filter entfernt und das Filter im Porzellantiegel verascht. Filterinhalt und Filterasche werden dann in einen Platintiegel von 15—20 ccm Inhalt übergeführt und nach dem Anfeuchten mit Wasser mit ca. 40—50 % HF + 1 ccm konz. H_2SO_4 versetzt, 4 Tropfen einer 1-proz. Thornitratlösung (etwa 3 mg) zugegeben und auf dem Wasserbade einige Stunden unter zeit-weißem Umrühren in der angegebenen Weise erwärmt. Dann wird mit Wasser verdünnt, erkalten gelassen und in einem paraffinierten Trichter durch ein Blaubandfilter filtriert und ausgewaschen. Ungelöst bleibt 1, in Lösung geht 2.

Die Lösung 2 wird genau in derselben Weise verarbeitet, wie oben für die Flußsäurelösung eines Pechblenderückstandes beschrieben. Es resultiert dabei schließlich das ungelöste Tantal + Protaktinium a und eine Königswasserlösung b.

Um nun zu prüfen, ob sich Protaktinium nicht noch an andern Stellen der Verarbeitung findet, werden die Präparate B, 1 und b jedes für sich auf Protaktinium verarbeitet.

Verarbeitung von B, 1 und b.

Die Aufschlußlösung B, die die gesamte Menge des Urans enthält, wird mit NH_3 + Ammoniumcarbonat behandelt, wobei das Uran in Lösung geht, Eisen, seltene Erden und, falls vorhanden, Tantal — sich abscheiden.

Der Niederschlag wird abfiltriert und nach Zugabe von 10 mg Ta_2O_5 + 3 mg Thornitrat dem obigen Flußsäure-Extraktionsprozeß unterzogen.

Dasselbe geschieht mit dem ungelösten Sulfat 1 und der Königswasserlösung, nachdem diese mit Ammoniak gefällt wurde.

Da das ungelöste Sulfat 1 fast ausschließlich aus Bleisulfat besteht, werden diesem aber nicht nur die 10 mg Ta_2O_5 + 3 mg Thornitrat zugefügt, sondern außerdem noch 10—20 mg $FeCl_3$. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß nach dem Abrauchen einer Flußsäure-Schwefelsäure-Lösung die nur Tantal enthält, dieses teilweise so fest an den Wandungen des Platintiegels haftet, daß es nur sehr schwer durch Wasser oder Säure quantitativ zu entfernen ist. Ist dagegen ein in Säuren löslicher Körper dabei, so löst sich naturgemäß das Tantal leichter von den Wandungen ab, die Verlustgefahr ist geringer.

An Stelle des Eisens haben wir früher das sich viel leichter lösende Uran für den genannten Zweck verwendet, wegen dessen Radioaktivität kamen wir aber davon ab; Kupfer wäre aber wohl noch geeigneter als Eisen.

Man erhält auf diese Weise außer dem Hauptpräparat a noch drei weitere Tantalpräparate, bei denen sich noch event. vorhandenes Protaktinium vorfinden muß.

Alle Tantalfilter werden nach dem Trocknen verascht und ihr Gewicht genau bestimmt. In der Pechblende selbst scheint kein oder nur spurenweise Tantal (+ Niob) enthalten zu sein. Die zugesetzte Tantalmenge fand sich im allgemeinen in befriedigender Ausbeute wieder. Wenn die Ausbeuten um 1 oder einige mg höher waren, als der zugefügten Menge entsprach, dann war das Tantal auch niemals ganz farblos, ein Beweis, daß es nicht ganz rein war. War das Tantal dagegen nach dem Glühen ganz farblos, dann beobachtete man oft einen Verlust von 1 mg, manchmal 2 mg, die sich dann aber größtenteils bei andern Verarbeitungen wieder fanden, so daß die endgültigen Verluste geringer sind.

Auf die Meßmethodik und die Kontrolle der radioaktiven Reinheit soll hier nicht eingegangen werden. Im allgemeinen zeigten die Präparate die reine Protaktinium-Strahlung, in manchen Fällen waren ein paar Prozent Polonium anwesend, auf die nach einigen Monaten korrigiert werden konnte.

Als Beispiel eines gut gelungenen Bisulfat-Aufschlusses seien folgende Ausbeuten und Aktivitätszahlen in willkürlichem Maße angeführt; die Verarbeitungen beziehen sich auf den vorstehend beschriebenen 2 g-Versuch:

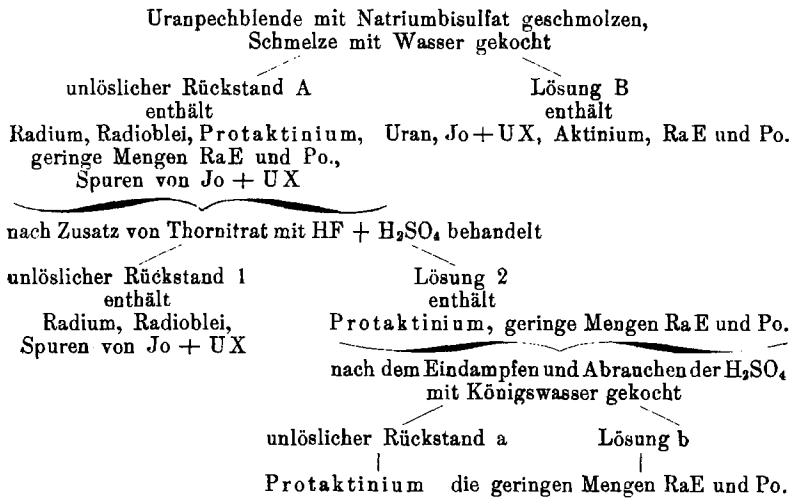
Bezeichnung des Präparates	zugefügte Ta-Menge	gefunden	Aktivität in willkür- lichem Maße
	mg	mg	
Ta + Pa aus Rückstand a	19.7	22.5	265
Ta + Pa aus Sulfatlösung B	10.0	9.65	4.1
Ta + Pa aus Rückstand 1	11.0	9.6	0.5
Ta + Pa aus Königswasser-Lösung b	10.0	10.5	1.8
		Sa.	271.4

Man sieht aus diesen Zahlen, daß sich das Protaktinium zu mehr als 97 % an der Stelle findet, wo man es nach seinen Eigenschaften erwarten muß. Manchmal ist allerdings die scharfe Trennung nicht so ausgezeichnet gegangen wie in diesem Falle; aber zu über 90 % fand es sich bei richtigem Arbeiten immer in dem Rückstande.

Für 1 g der verwendeten Pechblende findet man also die Aktivität des darin enthaltenen Protaktiniums zu 135.7.

Es ist vielleicht von Interesse, durch ein Schema die Verteilung der radioaktiven Stoffe bei der Herstellung des Protaktiniums nach der oben beschriebenen Bisulfatmethode anzugeben.

Schema I.



II. Direkte Zersetzung mittels Flußsäure + Schwefelsäure.

Der direkte Aufschluß mit Flußsäure erfordert sehr fein gepulvertes Material und geht nur allmählich vor sich, so daß einige Stunden zur völligen Zersetzung des Minerals notwendig sind. Das Uran bleibt dabei zum größten Teil als Uranoxyfluorid ungelöst zurück. Ungelöst bleiben außerdem das Blei, die Erdalkalimetalle, die seltenen Erden; in Lösung gehen das Eisen, event. Zirkon, Erdsäuren, falls vorhanden.

In diesem Falle soll das Protaktinium also direkt in Lösung gehen und dabei von der Hauptmenge der radioaktiven Stoffe getrennt werden.

Beispiel 2: 1 g fein gepulverte Pechblende werden mit 10 mg Ta₂O₅ gemischt und im Platintiegel mit 10 ccm 50-proz. Flußsäure + 3 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach Zugabe von 4 Tropfen 1-proz. Thornitrat (ca.

3 mg) wird auf dem Wasserbade erwärmt und dann die Flußsäure am Rückflußkühler (siehe oben) unter öfterem Umrühren einige Stunden einwirken lassen. Falls Flußsäure in erheblichen Mengen abdampft, wird von Zeit zu Zeit noch etwas zugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich grünlich, das schwarze Mineralpulver verschwindet, und es entsteht eine grünliche, pulvrige Ausscheidung von Uranoxyfluorid.

Wenn kein unzersetztes Mineral mehr zu bemerken ist, wird abkühlen gelassen und nach dem Verdünnen mit Wasser mittels Paraffintrichters durch Blaubandfilter filtriert. Ungelöster Rückstand = A; Lösung = B.

Die völlig klare, grünliche Lösung wird eingedampft, mit Schwefelsäure abgeraucht, nach dem Überführen in ein Bechergläschen mit Königswasser gekocht; im einzelnen also genau so behandelt, wie schon oben beschrieben.

Der in Königswasser ungelöste Rückstand enthält das Tantal und das Protaktinium. Die Königswasser-Lösung enthält außer Uran und Eisen geringe Mengen Polonium.

Die Untersuchung des ungelösten Rückstandes A auf zurückgehaltenes Protaktinium geschieht in genau derselben Weise, wie für den Bisulfat-Aufschluß angegeben.

Desgleichen wird die Königswasser-Lösung 2 auf etwa in Lösung gegangenes Protaktinium untersucht.

Die Uran-Eisen-Lösung wird zu diesem Zwecke mit Ammoniak + Ammoniumcarbonat gefällt. Das Uran geht in Lösung, mit dem ausgeschiedenen Eisen müßte event. vorhandenes Protaktinium ausgeschieden sein.

Die Messung des ausgeschiedenen Eisens zeigte aber während dreier Monate die reine Polonium-Abnahme; eine gesonderte Verarbeitung war in diesem Falle also nicht nötig.

Die weitere Behandlung der Tantal-Niederschläge zum Zwecke ihrer Messung geschah in derselben Weise wie oben.

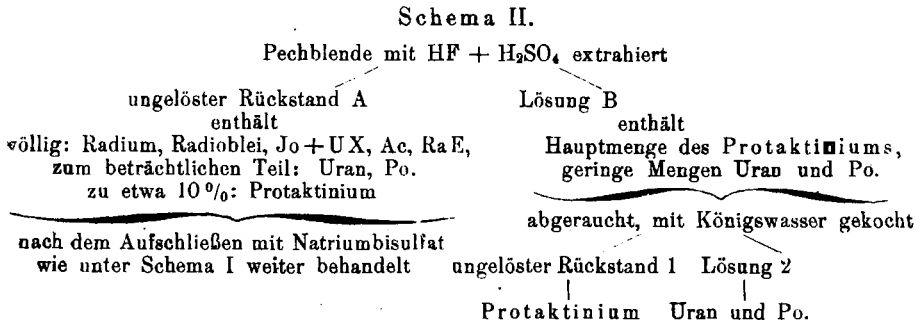
Bezeichnung des Präparates	zugefügte Ta-Menge	gefunden	Aktivität
	mg	mg	
Ta + Pa aus Rückstand 1	10	13	116.5
Ta + Pa aus Königswasser-Lösung 2	—	—	0
Ta + Pa aus Rückstand A	6.0	6.5	10
		Sa.	126.5

Es sei hier erwähnt, daß nicht alle direkten Flußsäure-Aufschlüsse das Protaktinium direkt auf über 90 % entfernten. Bei einer 2 g-Verarbeitung war die in die Lösung gegangene Menge relativ geringer, und 30 % fanden sich im Ungelösten. In einem solchen Falle muß man bei der Verarbeitung des Ungelösten nicht nur die Haupttantalprotaktinummengende bestimmen, sondern auch noch, wie oben beschrieben, die Nebenverarbeitungen untersuchen.

Es scheint indes im allgemeinen unschwer zu gelingen, 90 % des in der Pechblende enthaltenen Protaktiniums durch Flußsäure direkt in Lösung zu bringen.

Die Flußsäure-Methode ist dadurch bemerkenswert, daß man außer dem Protaktinium augenscheinlich nur etwas Uran und Polonium in Lösung bringt. So wurde z. B. RaE, das ja ein Isotop des Wismuts ist, merkwürdigerweise in der Flußsäure-Lösung nicht gefunden. Die geringen vorhandenen Wismutmengen werden augenscheinlich von der großen Menge ungelöster Substanz zurückgehalten. Bei Vorhandensein von etwas mehr Wismut und Arbeiten in größerer Verdünnung würde wohl zweifellos auch ein Teil des Bi + RaE in die Flußsäure-Lösung gehen.

Die Verteilung der radioaktiven Stoffe bei der Flußsäure-Schwefelsäure-Methode ist also die folgende:



III. Auflöserung in Salpetersäure.

Es wurde bei der oben beschriebenen ersten Herstellung des Protaktiniums aus den Rückständen der Pechblende-Salpetersäure-Extraktion bereits darauf hingewiesen, daß die Ausbeuten an Protaktinium in diesen Rückständen viel geringer sind, als man nach der angegebenen Berechnung erwarten sollte. So zeigte z. B. ein aus den Rückständen von 2 g Pechblende hergestelltes Protaktinium nur die Aktivität 80, während wir ja aus den obigen Beispielen sahen, daß die in 2 g Pechblende enthaltene Menge über dreimal so groß ist. Der Rest des Protaktiniums mußte sich also in der Salpetersäure-Lösung finden, und dies war in der Tat der Fall.

Die Lösung wurde mit Ammoniak + Ammoniumcarbonat behandelt und der Niederschlag nach Zugabe von Tantalsäure mit Flußsäure-Schwefelsäure extrahiert.

Der Gang der Verarbeitung war wieder der gleiche, wie oben beschrieben:

Es wurden zwei Tantalpräparate hergestellt, von denen das eine über 90 % des anderen an Protaktinium enthielt, zusammen waren diese aus der Salpetersäure-Lösung enthaltenen Aktivitäten über doppelt so stark als die aus dem ungelösten Rückstand.

Zur Herstellung starker Protaktiniumpräparate aus Pechblende eignet sich also die einfache Auflösung des Minerals in Salpetersäure nicht. Was ungelöst zurückbleibt, ist zwar größtenteils Protaktinium, aber die Ausbeuten sind zu gering.

Außer den angegebenen Beispielen haben wir nach den beschriebenen Methoden noch eine weitere Reihe von Protaktiniumpräparaten hergestellt. Die erhaltenen Aktivitäten für 1 g Pechblende als Ausgangsmaterial sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Protaktiniumaktivitäten pro g Pechblende.

Methode	Aktivität in dünner Schicht	Aktivität auf Reichweite korrr.
Bisulfat-Aufschluß	130.8	107.4
»	135.7	110.8
»	135.4	111.0
Flußsäure-Aufschluß	127.0	103.8
»	135.5	111.0
Salpetersäure-Lösung	123.0	100.9 ¹⁾

Mittelwert 107.5

Aus diesem Wert berechnet sich das Abzweignungsverhältnis z der Aktiniumreihe aus der Uranreihe $z = 3.06$, also rd. 3 %.

Dieser Prozentsatz ist nun sehr viel niedriger als die 8 %, die bisher für das Abzweignungsverhältnis angenommen wurden. Wir sehen aber keinen Punkt, der uns an der Wirksamkeit der chemischen Abscheidungsmethoden zweifeln lassen könnte. Geringe Verluste an aktiver Substanz wie an Tantal können zwar eintreten, aber höchstens bis zu 10 %, keinesfalls aber 200 %. Trotzdem haben wir noch einen Kontrollversuch gemacht, um uns von der Wirksamkeit des chemischen Abtrennungsverfahrens zu überzeugen. Wir stellten aus Pechblende Protaktinium her, nachdem wir vorher dem aufzuschließenden Material eine genau dosierte, über zweimal so große Protaktiniummenge zugegeben hatten, als nach früheren Versuchen in dem Mineral selbst enthalten ist. Es wurde der Bisulfat-Aufschluß gemacht und genau so verfahren, wie oben angegeben. Verwendet wurden 2 g Pechblende; diese besitzen im Mittel eine unkorrigierte Pa-Aktivität

¹⁾ Dieser besonders niedrige Wert ist durch einen geringen Verlust bedingt, der bei der Verarbeitung des Salpetersäure-Rückstandes eingetreten ist. Für die Mittelwertberechnung ist der dadurch auftretende Fehler nur sehr gering.

von 262, wie sich aus obiger Tabelle ergibt. Zugefügt vor der Verarbeitung wurde die Aktivität 630; berechnet wurde also insgesamt die Aktivität 892, gefunden wurde $P_a = 847$.

Die Ausbeute an Protaktinium stimmte auf 5% mit der berechneten Menge überein. Irgend eine nichtberücksichtigte starke Fehlerquelle bei der Abscheidung des Protaktiniums dürfte also kaum mehr anzunehmen sein.

Die aus Uranerzen zu erwartenden Aktinium-Mengen sind somit viel geringer, als bisher vermutet wurde. Und dieser Umstand erklärt sich nun auch als ein weiterer Grund für die Schwierigkeit der Herstellung hochaktiver Aktiniumpräparate. Andererseits sehen wir, wie außerordentlich scharf die chemischen Trennungsmethoden für manche radioaktive Substanzen sind. Bei Verwendung von 1—2 g Mineral lassen sich die äußerst geringen Mengen der neuen Substanz wohl ohne nennenswerten Verlust von der großen Zahl der in der Pechblende enthaltenen Radioelemente, deren Aktivität für alle Glieder der Radiumreihe doch viel größer ist als die des Protaktiniums, ohne Schwierigkeit abscheiden und als neue aktive Substanz charakterisieren. Dabei hat sich allerdings die Zugabe von Tantal als notwendig erwiesen, und von diesem Tantal muß dann bei einer späteren Anreicherung wieder abgetrennt werden. Aber es handelte sich für uns ja nur um die Herstellung der aktiven Substanz und nicht um ihre Trennung von inaktiven Begleitern, und diese Aufgabe scheint gelöst zu sein.

Im Anschluß hieran ist die Frage naheliegend, wie groß die Protaktiniummengen in den technischen Radiumrückständen sind. Genaueres können wir darüber noch nicht sagen. Daß in diesen Radiumrückständen die neue Substanz in nicht unbedeutlicher Menge vorhanden ist, haben wir sowohl an Rückständen gesehen, die uns durch Hrn. Prof. Giesel zur Verfügung gestellt worden sind, als auch an österreichischen »Rückrückständen« der dortigen Radium-Herstellung. Nur ist es nicht ganz leicht, eine genaue Angabe darüber zu machen, welcher Pechblende- oder vielmehr welcher Uranmenge eine bestimmte Menge dieser Rückstände entspricht. Dies hängt von dem Urangehalt des Minerals, der Art der Verarbeitung und anderen Faktoren ab. Wir haben schon in unserer ersten Mitteilung erwähnt, daß wir aus einem von Hrn. Prof. Giesel in Braunschweig aus 2 kg Rückständen vorextrahierten Produkt 73 mg reines Protaktinium erhalten haben, dessen Aktivität Gewicht für Gewicht etwa 100-mal stärker war als Uran. Ähnlich starke Präparate haben wir uns neuerdings aus österreichischen Rückrückständen hergestellt, von denen uns Hr. Prof. Stefan Meyer vom Wiener Radium-Institut einige Kilo in liebenswürdiger Weise überlassen hat.

Mit diesen Präparaten haben wir schon eine Reihe vorläufiger Versuche zur Anreicherung des Protaktiniums gemacht, auf die hier noch nicht eingegangen werden soll.

Wie eingangs erwähnt, hängt die Möglichkeit einer Herstellung des Protaktiniums als neues chemisches Element im wesentlichen ab von seiner Lebensdauer. Ist die Lebensdauer die gleiche wie die des Radiums, dann entsprechen bei einem Abzweignungsverhältnis von 3 % für die Aktiniumreihe 1 g Radium nur 30 mg Protaktinium. Wäre die Lebensdauer aber 100-mal größer, dann könnte man auch 100-mal mehr Substanz erwarten, und die Herstellung des neuen Elementes wäre wohl nur eine Frage der Zeit.

Die von uns früher angegebenen Grenzen der Halbwertszeit wurden aus dem Durchdringungsbereich der α -Strahlen des Protaktiniums nach der von Geiger aufgefundenen Beziehung berechnet. Leider ist diese Beziehung gerade für die Aktiniumreihe zahlenmäßig so wenig sichergestellt, daß engere Grenzen für die Halbwertszeit bisher nicht angegeben werden konnten.

Es gibt aber noch einen andern Weg, sich wenigstens über die untere Grenze der Halbwertszeit des Protaktiniums einen Anhalt zu verschaffen. Dieser besteht in der Untersuchung alter Uransalze auf Protaktinium. Es ist nicht anzunehmen, daß bei der Herstellung kristallisierter Uransalze Protaktinium in meßbaren Mengen beim Uran bleibt. Frisch hergestellte Uransalze werden daher wohl kein Protaktinium enthalten. Dieses entsteht aber im Laufe der Zeit aus dem Uran und zwar zu einem seiner Halbwertszeit entsprechenden Betrag.

Man kann leicht ausrechnen, welche Protaktiniummengen — an ihrer α -Strahlung gemessen — sich unter der Annahme bestimmter Halbwertszeiten aus etwa 1 kg Uran in bestimmten Zeitabschnitten bilden werden. In der nachstehenden Tabelle sind die nach verschiedenen Zeiten t aus 1 kg Uran entstehenden Mengen Protaktinium, verglichen mit den α -Strahlen von U I für verschiedene Halbwertszeiten T des Protaktiniums berechnet; als Abzweignungsverhältnis ist der hier gefundene Wert von 3 % zu grunde gelegt.

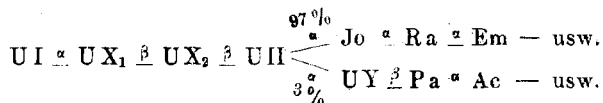
Aktivität des Protaktiniums aus 1 kg Uran.

Halbwertszeit T (Jahre)	Aktivität in UI-Einheiten		
	nach 25 J. mg	nach 50 J. mg	nach 100 J. mg
1 000	516	1020	2010
10 000	51.6	102	201
100 000	5.16	10.2	20.1

Aus beispielsweise 235 g 25 Jahre altem Uranoxyd — entsprechend 200 g Uran — würde man also noch bei einer Halbwertszeit von 10000 Jahren Protaktinium in der Stärke von über 10 mg U I, also 5 mg Uran, gemessen als U I + U II, erwarten müssen, eine Menge, die sich sicher nachweisen läßt.

Die Abscheidung des Protaktiniums aus mehreren hundert Gramm Uransalz dürfte keine Schwierigkeiten bieten, da man ja in dem Ammoniumcarbonat ein vorzügliches Mittel hat, das Uran zu entfernen und Verunreinigungen ungelöst zurückzuhalten — eine Methode, die man früher schon für die Herstellung von Uran X aus größeren Uranmengen mit Erfolg verwendet hat. Aus den von Uran getrennten Verunreinigungen kann man dann die Protaktinium-Herstellung nach einer der oben angegebenen Methoden vornehmen. Leider stehen uns ältere Uransalze von ungefähr bestimmbarem Herstellungsdatum nicht zur Verfügung. Vielleicht finden sich solche in älteren Lehrsammlungen an Universitäten oder technischen Hochschulen. Wir wären den Herren Direktoren solcher Institute für eine Überlassung älterer Uranpräparate zu großem Danke verpflichtet; die uns überlassenen Präparate würden wir durch neue ersetzen, die Menge müßte aber wohl mindestens 100–200 g betragen und dürfte seit ihrer Lagerung irgendwelchen chemischen Verarbeitungen nicht ausgesetzt gewesen sein¹⁾.

Durch die Erkenntnis, daß das Abzweignungsverhältnis Aktinium-Uran wesentlich niedriger ist, als bisher angenommen wurde, wird noch ein Punkt aufgeklärt, der bisher bei der Aufstellung des genetischen Zusammenhanges zwischen Uran und Aktinium Schwierigkeiten bereitete. Es herrschte wohl kaum ein Zweifel darüber, daß das 5-wertige Protaktinium ein Zerfallsprodukt des β -strahlenden 4-wertigen U Y vorstellt, das seinerseits als Seitenlinie aus dem 6-wertigen Uran I oder wahrscheinlicher aus dem Uran II entsteht. Das Zerfallschema ist also das folgende:



Während man aber bisher für das Verzweignungsverhältnis Aktinium : Uran 8 % annahm, war für das entsprechende Verhältnis Uran Y : Uran ein wesentlich niedrigerer Wert gefunden worden.

¹⁾ Die Frage über die Lebensdauer des Protaktiniums und ihre Beziehung zu der Frage nach seiner chemischen Herstellbarkeit haben wir schon in einem Brief an die »Naturwissenschaften« (15. August 1919) kurz erörtert.

Antonoff¹⁾, der Entdecker des Uran Y, fand in einer neueren Arbeit über diesen Gegenstand den Wert etwa 2%, und wir haben in sehr guter Übereinstimmung damit die Zahl 2.1% angegeben²⁾. Entsteht das Protaktinium aus dem Uran Y, dann muß natürlich für beide das Abzweignungsverhältnis gleich groß sein. Der jetzt gefundene Wert für das Aktinium behebt die Diskrepanz zwischen den früheren Annahmen, denn die Übereinstimmung zwischen den beiden Befunden 2.1% für UY und 3% für Aktinium kann, besonders mit Rücksicht auf die nicht leichte Bestimmung des Uran Y-Wertes, als sehr befriedigend angesehen werden.

Aus der in dem vorstehenden Schema angegebenen Stellung des Protaktiniums ergibt sich bei seiner Ordnungszahl im periodischen System von 91 für dessen Atomgewicht ein Wert von rd. 230.

Das in der periodischen Tabelle links davon stehende Thorium mit der Ordnungszahl 90 hat das Atomgewicht 232.2. Es scheint also hier wieder eine der Ausnahmen in der Kontinuität der Atomgewichte vorzuliegen, wie sie beim Argon-Kalium, Tellur-Jod usw. seit langem bekannt sind. Da ja aber nicht die Atomgewichte, sondern die Ordnungszahlen die Stellung eines chemischen Elementes im periodischen System festlegen, so wird dadurch die Stellung des Protaktiniums in der Atomtabelle als höheres Homologes des Tantals keineswegs erschüttert.

Zusammenfassung.

1. Ausgehend von den tantalähnlichen Eigenschaften des Protaktiniums wurde diese neue radioaktive Substanz nach verschiedenen Methoden aus der Uranpechblende hergestellt. Da die bei einer ganzen Reihe von Verarbeitungen erhaltenen Ausbeuten nur innerhalb 10% schwankten, so erscheint der Schluß berechtigt, daß innerhalb dieser Grenzen das Protaktinium quantitativ abgeschieden wurde.

2. Aus den gefundenen Aktivitätszahlen ergibt sich für das Abzweignungsverhältnis Aktiniumreihe zu Uranreihe der Wert 3%, also ganz beträchtlich unter dem bisher angenommenen Boltwood-Rutherford'schen Wert von 8%.

3. Es wird die Frage nach der Herstellbarkeit des Protaktiniums als neues, chemisches Individuum in Zusammenhang mit dessen noch nicht genügend bekannten Lebensdauer diskutiert und ein Weg angegeben, wie man zu einer Schätzung der unteren Grenze der Halbwertszeit gelangen kann.

4. Durch die jetzt erhaltene gute Übereinstimmung zwischen den Abzweignungsverhältnissen Uran Y : Uran und Protaktinium : U verschwindet die letzte Schwierigkeit, die sich bisher noch der vermuteten genetischen Stellung der Aktiniumreihe zur Uranreihe entgegengestellt hat.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.

¹⁾ G. N. Antonoff, Phil. Mag. [6] 26, 1058 [1913].

²⁾ O. Hahn und L. Meitner, Phys. Ztschr. 15, 236 [1914].