

Hieraus: Gesamt-Verbrauch von O_2 : I. 0.42 g; II. 0.839 g. — Zugabe als H_2O_2 : I. 0.424 g; II. 0.848 g.

Ferro-glykolat.

Man neutralisiert eine Lösung von 20 g Glykolsäure in Wasser mit der äquivalenten Menge Bariumhydroxyd und fügt dann zu der siedenden Lösung die molekulare Menge Ferrosulfat. Nach einigem Stehen filtriert man in bekannter Weise unter Luft-Ausschluß in einer Stickstoff-Atmosphäre und destilliert im Vakuum die apfelgrüne Lösung zum größten Teil ab (N_2 -Strom durch die Capillare). Dabei scheidet sich allmählich ein in Wasser schwer löslicher, grauweißer Niederschlag ab, der unter Luft-Abschluß filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 95^0 im Vakuum getrocknet wird. In diesem Zustande ist die Verbindung gegen Sauerstoff ziemlich beständig.

0.500 g Sbst.: 0.1945 g Fe_2O_3 . — 0.2105 g Sbst.: 0.1875 g CO_2 , 0.0489 g H_2O . — 0.2100 g Sbst.: 0.1870 g CO_2 , 0.0489 g H_2O .

$Fe(C_2H_3O_3)_2$. Ber. Fe 27.3, C 23.3, H 2.9. Gef. Fe 27.0, C 23.1, 23.2, H 2.6, 2.5.

Arbeitet man bei Gegenwart von Sauerstoff, so erhält man ein Salz gleicher Zusammensetzung, in dem aber das Eisen zum Teil in Form von Fe(II), zum Teil in Form von Fe(III) vorliegt.

35. Aristid v. Grosse:

Das Element 91; seine Eigenschaften und seine Gewinnung.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem; vorgetragen in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 12. Dezember 1927.]

(Eingegangen am 22. November 1927.)

Die lange gesuchte Muttersubstanz der Actinium-Reihe wurde 1917 von O. Hahn und L. Meitner¹⁾ und gleichzeitig von F. Soddy und J. A. Cranston²⁾ entdeckt. Die Erstgenannten konnten zugleich die wichtigsten radioaktiven Eigenschaften des neuen Elements feststellen und nannten es Protactinium (Pa). Obwohl das Protactinium in der Natur nicht viel seltener als das Radium vorkommt, war seine Gewinnung bisher nicht gelungen.

Im Periodischen System nimmt es die Stelle des Elements 91 ein, dessen erster Vertreter schon im Jahre 1913 von K. Fajans und O. Göhring³⁾ in Gestalt des sehr kurzlebigen (70 Sek. Halbwertszeit) und deshalb nicht herstellbaren Urans X_2 (Brevium) entdeckt wurde. Ein drittes Isotop des Elements 91 ist das von O. Hahn⁴⁾ (1921) aufgefundene Uran Z, welches bei seiner Halbwertszeit von 6.7 Std. ebensowenig wie das UX_2 isoliert werden kann.

¹⁾ Naturwiss. **6**, 324 [1918]; Physikal. Ztschr. **19**, 208 [1918].

²⁾ Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A, **94**, 384 [1918]; Nature **100**, 498 [1918].

³⁾ Naturwiss. **1**, 339 [1913]; Physikal. Ztschr. **14**, 877 [1913].

⁴⁾ B. **54**, 1131 [1921]; Ztschr. physikal. Chem. **103**, 461 [1922].

Die bisherigen Annahmen über die chemischen Eigenschaften des Elements 91.

Das Element 91 stellt ein höheres Homologe des Tantal, das Ekatantal, dar. Es wurde bisher, schon seit dem Jahre 1913, allgemein⁵⁾ angenommen, daß das Ekatantal in seinen chemischen Eigenschaften dem Tantal etwa ebenso ähnlich sei wie das Radium dem Barium. Deshalb wurden zu seiner Abtrennung von anderen Elementen wägbare Mengen einer Tantalverbindung, gewöhnlich Tantalsäure, zugesetzt und das Tantal dann, zusammen mit dem in sehr großer Verdünnung vorhandenen Element 91, mit Hilfe einer Tantal-Reaktion abgetrennt.

Diese Vorstellung schien durch die Entdeckung des Urans X₂ und des Protactiniums gestützt, und deshalb wurde auch zur weiteren Anreicherung des Protactiniums aus den Tantal- und andere Erdsäuren enthaltenden Präparaten versucht, das Element 91 durch fraktionierte Krystallisation (z. B. der Doppelfluoride) oder fraktionierte Fällung (z. B. der Hydroxyde mit Ammoniak) vom Tantal und seinen Begleitern zu trennen.

Auf diese Weise ist es O. Hahn und L. Meitner, bald nach der Entdeckung des Protactiniums, gelungen, stark aktive Präparate darzustellen, deren Protactinium-Gehalt jedoch nur etwa 0.1% betrug. Eine höhere Konzentration wurde nicht erreicht. Unter der Annahme der Tantal-Ähnlichkeit des Protactiniums mußte es auch wegen der bekannten unliebsamen analytisch-chemischen Eigenschaften des Tantal und der anderen Erdsäuren schwierig sein, das Protactinium weiter anzureichern und zu konzentrieren⁶⁾.

Die Folgerungen aus dem Periodischen Gesetz.

Auf Grund des Periodischen Gesetzes sind jedoch für das Element 91, entsprechend seiner Stellung im System als Ekatantal (s. Tab. I), andere als nur tantal-ähnliche Eigenschaften zu erwarten. Mit Hilfe der bekannten Methode Mendelejeffs, die auf einer Art Interpolation (oder Extrapolation) zwischen den Eigenschaften der Atom-Analoga und der anderen Elemente derselben Gruppe und Reihe des Periodischen Systems beruht (s. dazu Tab. I), können für das Ekatantal mit Sicherheit u. a. die folgenden Eigenschaften vorausgesagt werden⁷⁾:

Tabelle I.

Periode	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI
IV	40 Zr }	41 Nb }	42 Mo }
V	72 Hf }	73 Ta }	74 W }
VI	90 Th	91 Pa ?	92 U

⁵⁾ K. Fajans und O. Göhring, Physikal. Ztschr. **14**, 880, 882 [1913]; O. Hahn und L. Meitner, Physikal. Ztschr. **14**, 759 [1913], **19**, 208 [1918]; A. Fleck, Phil. Mag. **26**, 529 [1913]; O. Göhring, Physikal. Ztschr. **15**, 642 [1914]; K. Fajans: Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chem. Elementen [1919], S. 42; G. v. Hevesy und F. Paneth, Lehrbuch der Radioaktivität [1923], S. 144, 159.

⁶⁾ O. Hahn, Handbuch der Physik, Bd. **22**, 281, 282 [1926]; G. v. Hevesy und F. Paneth, l. c., S. 159.

⁷⁾ Diese Folgerungen aus dem Periodischen Gesetz, die hier nur in kurzem Auszug veröffentlicht werden können, wurden Ende November 1926 Hr. Prof. O. Hahn in einer Notiz, betitelt: „Die Eigenschaften des Protactiniums (Pa) und seiner Verbindungen,

Das Element 91 muß sich durch charakteristische Eigenschaften von seinen, unter sich sehr ähnlichen, niederen Homologen Tantal und Niob unterscheiden, da auch seine Nachbar-Elemente Thor und Uran von ihnen, unter sich ebenfalls ähnlichen, Homologen Hafnium und Zirkon bzw. Wolfram und Molybdän stark abweichen, so daß sie durch einfache analytische Reaktionen von ihnen getrennt werden können.

Das Element wird gewöhnlich fünfwertig auftreten, doch sind auch niedrigere Wertigkeitsstufen (4 und 3) zu erwarten.

Das höchste Oxyd des Elements 91, das Pa_2O_5 , ein voraussichtlich weißes, schwer schmelzbares Pulver, muß, ebenso wie das ThO_2 und UO_3 und im Gegensatz zu Ta_2O_5 , basische Eigenschaften besitzen und befähigt sein, mit Säuren den Uranyl-salzen ähnliche „Protactinyl“-Salze (Nitrat, Chlorid u. a.) zu bilden, die in Lösungen mehr hydrolytisch gespalten sein werden als die entsprechenden Thoriumsalze.

Die Halogenide des Protactiniums, PaX_5 , werden sich ähnlich den entsprechenden Tantalverbindungen darstellen lassen. Das PaCl_5 wird sich wahrscheinlich am vorteilhaftesten für eine genaue Atomgewichts-Bestimmung des Pa eignen (durch Bestimmung des Verhältnisses $\text{PaCl}_5 : 5 \text{ Ag}$ u. a.).

In ähnlicher Weise können auch die anderen Eigenschaften, u. a. die des metallischen Ekatan-tals, gefolgert werden, was hier jedoch nicht wieder gegeben werden kann⁸⁾.

Es muß hier besonders erwähnt werden, daß Mendelejeff, schon vor über 50 Jahren, sein Periodisches Gesetz auch auf unseren Fall angewandt hat; in einer⁹⁾ seiner bahnberechnenden Arbeiten über das Periodische System spricht er über ein Element, welches er (S. 203) „Ekatan-tal, $\text{Et} = 235$ “ nennt, und welchem (S. 191) die „freie Stelle in Gruppe V, Reihe 12, zwischen $\text{Th} = 231$ und $\text{U} = 240$ “ zukommt. Mit den folgenden Worten hat er auf eine der wichtigsten Eigenschaften des Elements 91 hingewiesen (S. 172): „Es unterliegt keinem Zweifel, daß die basischen und sauren Eigenschaften der Oxyde nicht bloß durch die Anzahl der Sauerstoffatome im Oxyd, sondern auch durch die Eigenschaften des Elements bedingt werden. Der Beweis dazu ist in den obigen Erörterungen über das Wesen des Periodischen Gesetzes gegeben. So muß das nach Th kommende Element (12. Reihe) mit dem Atomgewicht von ungefähr 235 selbst in der Oxydform R_2O_5 basische Eigenschaften besitzen.“

Die Prüfung dieser Folgerungen zeigte (soweit dies bisher festgestellt werden konnte) eine Übereinstimmung mit den Erwartungen und führte zu den ersten 2 mg reinen Protactiniumpentoxyds. Die vorausgesagten charakteristischen Eigenschaften des Protactiniums waren so ausgeprägt, daß (obwohl das verwendete Ausgangsmaterial im Vergleich

nach dem Periodischen Gesetz berechnet“ (Mit Vorschlägen von Verfahren zur Trennung des Pa von Ta) überreicht. Die Versuche, dies zu entscheiden, wurden im Januar dieses Jahres begonnen.

⁸⁾ Die Sicherheit der Interpolation, insbesondere von Zahlenwerten (Dichten, Schmelzpunkte usw.), ist in hohem Grade abhängig von der Sicherheit in der Kenntnis der entsprechenden Eigenschaften der benachbarten Elemente; sie ist beim Element 91, welches fast am Ende des Periodischen Systems steht, nicht so groß wie etwa beim Element 43, bei welchem die Eigenschaften der 4 Atom-Analoga (nach der Reindarstellung des Rheniums) bekannt sind.

⁹⁾ Ann. Suppl. 8, 133—229 [1871].

zum Protactinium sehr große Mengen Tantal enthielt) eine spezielle Trennung vom Tantal nicht ein einziges Mal erforderlich war.

Die Konzentrierung.

Die Methodik dieser Untersuchung ist dieselbe, die Frau Marya Curie in ihren klassischen Arbeiten über die Gewinnung des Radiums und Poloniums benutzt hat. Das Protactinium zerfällt unter Aussendung von α -Strahlen, mit einer Reichweite von 3.67 cm (in Luft bei 15⁰), die sich einfach messen lassen. Es läßt sich leicht radioaktiv reinigen, so daß durch einfache α -Aktivitäts-Bestimmungen der verschiedenen Niederschläge oder Rückstände die jeweilige Konzentration und relative Menge des Protactiniums festgestellt werden konnte, und dadurch läßt sich in sehr bequemer Weise der Vorgang der Konzentrierung und Abtrennung von anderen Elementen verfolgen¹⁰⁾.

Die absoluten Mengen Protactinium können mit einer genügenden Genauigkeit durch Vergleichsmessungen mit Uran-Standard-Präparaten festgestellt werden; es ergab sich, daß

1 mg Uran = **5.79** α -Einheiten (oder 1 α -E. = 0.173 mg U) unseres α -Elektroskopes (Plattenabstand = 3.61 cm) aufwies. Im Folgenden sind alle α -Aktivitäts-Bestimmungen in diesen Einheiten, meistens auf 1 mg Substanz (= Mg-Aktivität) bezogen, angegeben.

Das Protactinium ist ein Zerfallsprodukt des Urans und deshalb in jedem Uranmineral vorhanden. Bei der Verarbeitung der Uran-Pechblende auf Radium und Uran reichert sich das Protactinium in den sog. „Rückrückständen“ an¹¹⁾. Als Ausgangsmaterial benutzten wir 525 g eines aus diesen Rückrückständen gewonnen, um etwa das 40-fache angereicherten Konzentrates.

Dieses Produkt stammte von einer Verarbeitung von 200 kg Rückrückständen aus Joachimsthal¹²⁾, die nach dem NaHSO₄-Verfahren von O. Hahn und L. Meitner¹³⁾ in den Jahren 1920—1921 auf der Germania-Fabrik der Auer-Gesellschaft in Oranienburg b. Berlin (unter Leitung von Hrn. Dir. Peters und Hrn. Dr. Oppenheimer) ausgeführt wurde. Der Rückstand der HF-Extraktion wurde im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie von Dr. H. Gille und später von Dr. K. Pütter weiter gereinigt.

Die Protactinium-Bestimmung dieses Materials ergab 5300 α -Einheiten pro Gramm. Aus der Gesamtaktivität des Materials = (525 \times 5300) 2 783 000 α -E. und der Mg-Aktivität von reinem Protactinium = 745 500 α -E. (s. S. 243) berechnet sich heute sein Pa-Gehalt zu **3.74** mg Metall oder **4.38** mg Pa₂O₅, während am Anfang der Untersuchung nur die Zahl von 2.3 mg geschätzt werden konnte. Das Element 91 war also in einer Konzentration von etwa 7×10^{-6} vorhanden, während es sich in den Rückrückständen in einer solchen von rund 0.2×10^{-6} befindet.

¹⁰⁾ Im Laufe der ganzen Untersuchung wurden etwa 1000 Aktivitäts-Bestimmungen ausgeführt und über 200 Präparate untersucht. Über die Ausführung solcher Bestimmungen siehe H. Geiger und W. Makower, Meßmethoden auf dem Gebiete der Radioaktivität (Sammlung Wissenschaft), 1920, insbes. S. 45 und 46.

¹¹⁾ In den Rückrückständen aus Joachimsthal verbleiben etwa 50% des Pa des Uranminerals.

¹²⁾ Dieses Material war Prof. O. Hahn und Fr. Prof. L. Meitner vor mehreren Jahren von der Wiener Akademie der Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden.

¹³⁾ B. 52, 1819 [1919]; vergl. B. 54, 76 [1921].

Während der Pa-Bestimmung zeigte es sich, daß das Ausgangsmaterial noch andere radioaktive Stoffe enthielt und chemisch noch sehr uneinheitlich war. Das ganze Präparat wurde deshalb portionsweise nach dem Flußsäure-Verfahren von O. Hahn und L. Meitner¹⁴⁾ gereinigt. Die so gewonnenen Rückstände (Mg-Akt. = 30–35 α -E., Gesamtgew. etwa 84 g) enthielten außer Protactinium keine anderen radioaktiven Elemente (abgesehen von geringen Verunreinigungen und den sich langsam nachbildenden Zerfallsprodukten des Pa), so daß von nun an jede α -Aktivitäts-Messung des aus diesen Rückständen gewonnenen Präparats auch eine Bestimmung ihres Pa-Gehalts war.

Als chemische Grundlage der folgenden Untersuchungen dienten die Folgerungen aus dem Periodischen Gesetz. Es wurde nicht mehr bezweckt, das Protactinium mit Tantal anzureichern, sondern es wurden neue Verfahren, Trennungen und Reaktionen angewandt, die die charakteristischen Eigenschaften des Protactiniums hervortreten lassen sollten, um mit ihrer Hilfe das Element isolieren zu können.

Die chemische Analyse¹⁵⁾ dieser Rückstände zeigte, daß ein kompliziertes Oxydgemisch vorlag; die durchschnittliche Zusammensetzung war:

ZrO ₂ (HfO ₂) ..	10–15 %	Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅	ca. 3.5 %
TiO ₂	ca. 60 %	P ₂ O ₅	13 %
Fe ₂ O ₃	2–3 %	SO ₃ , H ₂ O, SiO ₂ u. a.	nicht bestimmt.

Zur Abtrennung der Phosphorsäure wurden die Rückstände mit Kaliumcarbonat geschmolzen und die Schmelze in Wasser gelöst; dabei geht auch fast alles Ta₂O₅ und Nb₂O₅ als Tantalat bzw. Niobat mit der Phosphorsäure in Lösung, während das Protactinium zu mehr als 99% bei den unlöslichen basischen Oxyden zurückbleibt. Hier zeigten sich zum ersten Mal deutlich die basischen Eigenschaften des Pa₂O₅ und sein Unterschied vom Ta₂O₅¹⁶⁾.

Die basischen Oxyde lösen sich, nach dem Abrauchen mit H₂SO₄ oder Schmelzen mit Na-Bisulfat, in verd. Säuren. Bei der Analyse dieser Lösungen zeigte es sich, daß das Protactinium zusammen mit Zirkon (Hafnium) von Phosphorsäure gefällt wird, und daß in dieser Reaktion ein ausgezeichnetes Mittel vorliegt, das Protactinium von allen Metallen, außer Zirkon und Hafnium, zu trennen.

Dazu wird die Zr (Hf)- und Pa-haltige Lösung durch Zusatz von konz. Salzsäure (manchmal auch H₂SO₄) auf einen hohen Säure-Gehalt (10–25%) gebracht, falls Ti vorhanden ist, eine genügende Menge H₂O₂ zugesetzt, um seine Mitfällung zu verhindern, und die kalte Lösung mit der 5–10-fachen theoret. Menge (auf vorhandenes ZrO₂ ber.) konz. Phosphorsäure (oder Phosphat-Lösung) gefällt und das nach einiger Zeit quantitativ ausfallende Pa-haltige Zr-Phosphat ausgewaschen und abfiltriert.

Mit Hilfe dieser Reaktion gelingt es, auch bei sehr geringen Pa-Konzentrationen 80–90% des Elements abzuscheiden; bei den in der analytischen Chemie „üblichen“ Konzentrationen ist die Fällung des Pa quantitativ.

¹⁴⁾ B. 52, 1821–1823 [1919].

¹⁵⁾ Über die Methoden dieses analyt. Sondergebietes siehe R. J. Meyer und O. Hauser: „Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren“ [1912].

¹⁶⁾ Dieser Unterschied zwischen Ta und Pa erklärt es auch, weshalb O. Göhring, Physikal. Ztschr. 15, 642 [1914], bei seiner Suche nach dem Protactinium dieses nicht finden konnte.

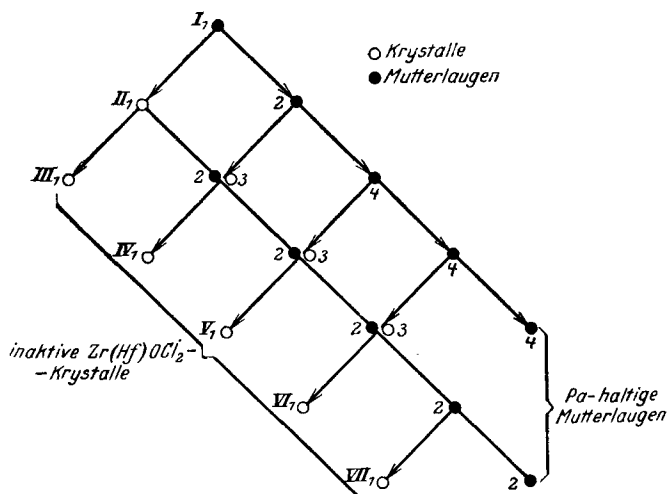
Durch Schmelzen des Zirkonphosphates mit Kaliumcarbonat (im Verhältnis 1:4) und Lösen in Wasser läßt sich die Phosphorsäure quantitativ entfernen, während alles Pa mit dem ZrO_2 (HfO_2) im Rückstand bleibt.

Zur weiteren Konzentrierung des Protactiniums mußte vor allen Dingen ein Weg gefunden werden, das Pa vom Zr(Hf)-Oxyd zu trennen. Am zweckmäßigsten schien es, von Anfang an die beiden Elemente durch fraktionierte Krystallisation voneinander zu trennen, und zwar am besten durch die Krystallisation des $Zr(Hf)OCl_2 \cdot 8H_2O$ aus konz. Salzsäure; erstens war es zu erwarten, daß die Oxychloride des Pa nicht isomorph mit dem Zr(Hf)-Oxychlorid sein würden, zweitens gehört das $Zr(Hf)OCl_2 \cdot 8H_2O$ zu den wenigen gut krystallisierenden und zugleich leicht darstellbaren Zirkon(Hf)-Verbindungen, und weiter würde in der konz. Salzsäure die Hydrolyse der Pa-Oxychloride stark zurückgedrängt werden, und damit würden unliebsame Adsorptions-Erscheinungen in hohem Maße ausgeschaltet werden.

Die Versuche bestätigten diese Vermutungen und zeigten, daß es sehr leicht gelingt, den größten Teil des Zirkons(Hf) in fast inaktiven Krystallen abzutrennen und zugleich die Konzentration des Protactiniums rasch zu erhöhen.

Die fraktionierte Krystallisation wurde fast immer nach dem unten abgebildeten Schema (1) ausgeführt; sie wurde so lange fortgesetzt, bis aus den immer noch zirkon-haltigen Mutterlaugen wegen der Verunreinigungen (Fe, Ti, NH_4 -Salze, Pt u. a.) kein Zr-Oxychlorid mehr auskrystallisierte.

Schema 1. Fraktionierte Krystallisation.



Die Trennung des Protactiniums vom Zirkon(Hf) durch fraktionierte Krystallisation unterscheidet sich grundlegend von derjenigen des Radium-Bariums oder Zirkon-Hafniums. Während in den letzten Fällen sehr ähnliche, in isomorphen Verbindungen krystallisierende Elemente voneinander mühsam auf Grund der Löslichkeits-Unterschiede ihrer Salze getrennt werden¹⁷⁾,

¹⁷⁾ Auch in unserem Fall reichert sich das Hafnium unseres Zirkons langsam in den ersten Fraktionen an; siehe G. v. Hevesy: „Das Element Hafnium“ [1927], S. 6.

wird hier anscheinend kein Protactinium in das Krystallgitter eingebaut, weshalb die Anreicherung so außerordentlich viel rascher vor sich geht.

Zur Ausführung der fraktionierten Krystallisation muß das Pa-haltige Zr-Oxyd in HCl-lösliche Form übergeführt werden. Dazu wird es mit NaHSO_4 aufgeschlossen und die Aufschluß-Lösung kalt mit NH_3 gefällt; das ausgewaschene, abgenutzte Orthohydroxyd wird in 25-proz. Salzsäure gelöst. Die HCl-Lösung wird auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Nach dem Erkalten werden die auskrystallisierten langen Nadeln des Zr(Hf)-Oxychlorides, mit Hilfe eines Pt-Siebes oder -Konusses, abgenutzt und mit konz. Salzsäure ausgewaschen.

Tabelle II.

Fraktion	Gewicht ZrO ₂ in mg	Mg-Aktiv. in α -E.	Gesamt- Aktivität
III ₁	1925	0.12	230
IV ₁	1271	0.09	110
V ₁	682	0.39	270
VI ₁	216	1.14	250
VII ₁	127	1.89	240
Σ	4221		1100 α -E.

Als Beispiel seien hier die Daten einer typischen fraktionierten Krystallisation (die der „Chloride I“ der Tab. III, S. 240) angegeben. In der Tabelle II sind die Gewichte der verschiedenen Fraktionen¹⁸⁾ (als Oxyde gewogen und gemessen) und ihre Mg-Aktivitäten zusammengestellt. Als Ausgangsmaterial dienten 7.37 g eines unreinen Zr(Hf)-Oxydes (Reingehalt = 4.61 g Zr(Hf)O₂) mit einer Mg-Akt. = 160 α -E. (Gesamt-Akt. 1180000 α -E.). Abgetrennt wurden in den Fraktionen III₁ bis VII₁ 4.22 g Zirkon(Hf)-Oxyd oder über 90% des gesamten Zirkons; dies enthielt nur 1100 α -E., also sicher nicht mehr als 0.1% des gesamten Protactiniums.

Aus den Mutterlaugen der fraktionierten Krystallisation, die, wie eben gezeigt wurde, das gesamte Protactinium enthalten, wird es am zweckmäßigsten zusammen mit dem noch vorhandenen Zirkon(Hf) als Phosphat gefällt.

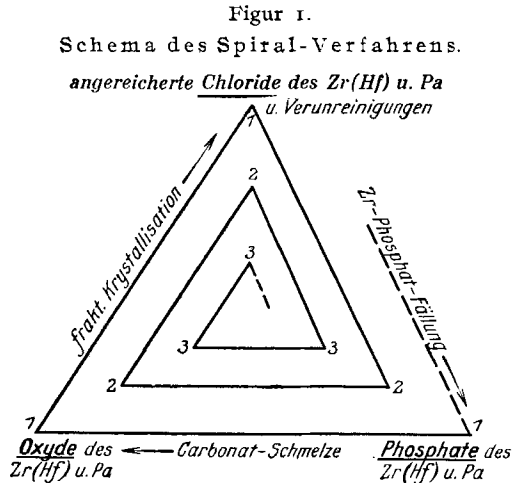
Durch entsprechende Vereinigung der beschriebenen speziellen Trennungen gelingt es, ein lückenloses Verfahren zur Konzentrierung des Protactiniums auszuarbeiten, welches gestattet, das Pa von einer Konzentration von 1:25000 (und sicher noch viel geringeren) auf eine solche von etwa 1:10 zu bringen.

Dieses „Spiral-Verfahren“ besteht in einer mehrmaligen Wiederholung der schon beschriebenen 3 Trennungsprozesse:

1. Zirkonphosphat-Fällung,
2. Alkalicarbonat-Schmelze,
3. fraktionierte Krystallisation der Oxychloride,

und sein Prinzip der Konzentrierung läßt sich am einfachsten an der auf S. 240 abgebildeten „dreieck-ähnlichen Spirale“ (Fig. 1) erklären.

¹⁸⁾ Bezeichnung wie im Schema 1.



Jede Seite des mehrfachen Dreiecks entspricht je einem der Teilprozesse, die Zahl der Ecken entspricht der Zahl der Wiederholungen dieser Prozesse, während die Dreiecks-Spirale selbst und die Pfeile die Reihenfolge in der Ausführung der Teilprozesse und den Weg der Konzentrierung des Pa zeigen.

Die Konzentrierung des Protactiniums kann an einer beliebigen Ecke angefangen werden. Gewöhnlich wird man von einem aus der Lösung des Pa-haltigen Ausgangsmaterials (nach S. 237) dargestellten Zr-Phosphat-Niederschlag ausgehen, welcher als „Zr-Phosphat 1“ bezeichnet wird. Aus diesem werden in der aus dem Verlauf der Spirale ersichtlichen Reihenfolge mit Hilfe der „Carbonat-Schmelze 1“ die „Zr-Oxyde 1“ gewonnen, diese in der beschriebenen Weise (s. S. 238) in HCl gelöst, fraktioniert, krystallisiert und aus den „Mutterlaugen 1“ das „Zr-Phosphat 2“ gefällt usw., und das ganze so lange wiederholt, bis die gewünschte Pa-Konzentration erreicht ist.

In der Tabelle III sind die α -Mg-Aktivitäten und daneben, in Klammern, die Gewichte in Milligramm der einzelnen Präparate (Bezeichnung wie in der Dreiecks-Spirale) aus der letzten und größten Verarbeitung unseres Ausgangsmaterials angegeben.

Tabelle III (Bezeichnung der Präparate nach Figur 1).

Nr.	„Phosphate“	„Oxyde“	„Chloride“
1	80 (14950)	ca. 160 (7370)	—
2	1 380 (818)	2900 (387)	— ¹⁹⁾
3	32 500 (46.96)	ca. 56000 (27.40)	—

Man sieht daraus, daß durch eine einmalige Ausführung der 3 Teilprozesse die Pa-Konzentration um mehr als das Zehnfache gesteigert wird; diese Konzentrations-Steigerung wird durch die Menge der Verunreinigungen des Zr-Phosphates bestimmt und kann deshalb in weiten Grenzen schwanken.

¹⁹⁾ Hier wurden vor der Fällung des „Zr-Phosphates 3“ 4 mg Zr-Oxyd mit etwa 350000 α -E., aus älteren Verarbeitungen zugesetzt.

Bei der ganzen Konzentrierung nach dem „Spiral“-Verfahren, angefangen von einer Mg-Aktivität von 30 α -E. bis ca. 60000 α -E., gehen nur etwa 10–20% des Pa verloren. Es würde wahrscheinlich bei der genaueren Ausarbeitung des Verfahrens gelingen, den Verlust noch kleiner zu gestalten.

Die Isolierung.

Die durch das „Spiral“-Verfahren zuletzt gewonnenen 27.40 mg Zr-Oxyde enthielten, entsprechend ihrer Mg-Aktivität von ca. 60000 α -E., mindestens 6% Pa_2O_5 . Es schien bei dieser Konzentration angebracht, das Pa direkt, mit Hilfe einer Fällungsreaktion, zu isolieren.

Die folgenden Untersuchungen wurden mit besonderen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt, um das außerordentlich wertvolle Material nicht zu verlieren. Gearbeitet wurde mit einer Mikrowage und nach den Methoden der Mikrochemie.

Zur Bestimmung der Pa-Konzentration wurde jetzt nicht mehr die α -Aktivität, die für unser α -Elektroskop unmeßbar groß wurde, sondern die kurz vorher entdeckte charakteristische β -Strahlung des Protactiniums²⁰⁾ verwendet; die β -Aktivität stand, wie eingehende Versuche zeigten, in einem festen Verhältnis zur α -Aktivität und betrug auf 10000 α -Einheiten = 42 β Einheiten (unseres β -Elektroskopes). Um Verluste möglichst zu vermeiden, wurden für die Messung kleine Mengen der hochprozentigen Pa-Niederschläge (Hydroxyd oder Oxalat), noch naß, mit Hilfe einer Pt-Pinzette und eines Filterpapier-Fähnchens auf kleine Pt-Scheiben (Durchmesser = 4.5 cm) aufgestrichen und auf diesem zum Oxyd verglüht, gewogen²¹⁾ und im β -Elektroskop gemessen²²⁾.

Die Reindarstellung ist bisher nach 2 Verfahren ausgeführt worden: Erstens durch Zusatz von Thoriumoxyd zu dem konz. Pa-Zr-Präparat und einer darauf folgenden (in üblicher Weise ausgeführten) Fällung des Th als Oxalat, wobei 70–90% des Pa mit dem Th-Oxalat gefällt und auf diese Weise von Zr (Hf) abgeschieden werden. Das Pa kann dann leicht quantitativ (s. Beispiel) vom Th mittels Flußsäure abgetrennt werden.

Beispiel einer Pa-Th-Trennung: 14.50 mg Th-Pa-Oxyde (mit 11.60 mg ThO_2 und ca. 120000 α -E., aus dem 27.40 mg Zr-Präparat gewonnen) wurden aufgeschlossen, in verd. Salzsäure gelöst und das Th, mit einem geringen Überschuß von HF, als ThF_4 gefällt. Gew. des Niederschlages, als ThO_2 gew. = 11.80 mg; Mg-Akt. = 250 α -E., Gesamt-Akt. = ca. 3000 α -E., d. h. höchstens 0.25% des Pa. Die Pa-haltige Lösung wurde in einer Pt-Schale eingedampft, die HF mit H_2SO_4 verjagt, und in Wasser gelöst. Auf Zusatz von NH_3 fallen sichtbare Mengen weißer Flocken von Pa-Hydroxyd.

Zweitens kann man das Protactinium, aus hochprozentigen Präparaten auch ohne Zusatz von Th, von Zr (Hf) mittels Oxalsäure trennen. Soweit bisher festgestellt werden konnte, wird das Pa am günstigsten aus schwach salzsaurer Lösung bei Gegenwart von überschüssiger Oxalsäure in der Wärme gefällt.

Beispiel einer Pa-Zr(Hf)-Trennung: 1.86 mg reine Pa-Zr(Hf)-Oxyde wurden in verd. Salzsäure in Lösung gebracht und in der Wärme das Pa mit überschüssiger Oxalsäure gefällt und abfiltriert. Gew. des geglühten Pa-Oxydes = 0.728 mg; seine Mg-Aktivität = 622000 α -Einheiten. Aus dem Filtrat der oxalsauren Lösung wurde

²⁰⁾ Auf die Eigenschaften und die Natur dieser Strahlung soll, gemeinsam mit Prof. O. Hahn, in einer besonderen Arbeit eingegangen werden.

²¹⁾ Das Gewicht des Oxyds betrug 30–50 Mikrogramm und wurde durch besondere sorgfältige Differenzwägungen bestimmt (mittlere Genauigkeit = 2 μg).

²²⁾ Durch kurzes Eintauchen in heiße konz. Flußsäure kann das Pa_2O_5 von dem Platin quantitativ heruntergelöst und wiedergewonnen werden.

das Zr(Hf) heiÙ mit NH_3 gefllt. Gewicht des Zr(Hf)-Oxydes = 1.136 mg; seine Mg-Aktivität = 10100 α -Einheiten. Die Gesamt-Aktivität des Zr(Hf)-Oxydes beträgt also ca. 11500 α -E., oder es enthält nur ca. 2.5 % des Protactiniums (wohl infolge der Löslichkeit des Pa-Niederschlages in Säuren). Der Pa-Niederschlag ist wegen der Leichtlöslichkeit des Zr(Hf)-Oxalates in überschüssiger Oxalsäure sicherlich, fast vollkommen Zr(Hf)-frei.

Es werden auf diese Weise ca. 2 mg Protactiniumoxyd dargestellt, welche aus chemischen Gründen als praktisch rein bezeichnet werden müssen.

Versuche, die Konzentration bzw. die Aktivität des Protactiniums durch Wiederholung dieser Trennungen weiter zu steigern, zeigten, daÙ dies nicht mehr gelingt²³), so daÙ auch hiernach angenommen werden muÙ, daÙ Oxyd-Präparate mit einer Mg-Aktivität von **622 000** α -Einheiten ein praktisch chemisch reines Protactiniumoxyd, aller Wahrscheinlichkeit nach das Pentoxyd Pa_2O_5 , darstellen.

Das reine Oxyd ist ein vollkommen weiÙes, schwer schmelzbares Pulver, welches sich in konz. FluÙsure leicht löst. Während die hochprozentigen, noch unreinen Pa-Zr(Hf)-Oxyde und -Phosphate im Dunkeln, ähnlich den Radiumsalzen, leuchten, ist bei reinem Pa-Oxyd eine Lichtemission praktisch nicht bemerkbar.

Mit diesen reinen Pa-Oxyden wurden keine weiteren Versuche angestellt; sie werden aufbewahrt, um die eventuell bei der Pa-Gewinnung aus der Rückständen der Radiumfabrikation noch entstehenden Schwierigkeiten mit reinem Material klären zu können.

Die folgende Zusammenstellung enthält die bisher bekannten analytisch-chemischen Reaktionen²⁴) des Elements 91:

1. Es wird aus konz. mineralsaurer Lösung zusammen mit Zr(Hf), bei oder ohne Gegenwart von H_2O_2 , von Phosphorsäure quantitativ gefllt (Unterschied von Ta).
2. Es bleibt beim Auslaugen einer Alkalicarbonat-Schmelze von Pa-Zr(Hf)-Phosphat oder Pa-Zr(Hf)-Oxyd quantitativ ungelöst (Unterschied von Ta).
3. Es wird von HF nicht gefllt (Unterschied von Th).
4. Es wird von NH_3 quantitativ gefllt.
5. Es lÙt sich von Zr(Hf) durch fraktionierte Krystallisation der Oxychloride in konz. Salzsäure trennen.
6. Es wird aus verd. salzsaurer Lösung von überschüssiger Oxalsäure (bei An- oder Abwesenheit von Th) zum grÙten Teil gefllt (Unterschied von Zr(Hf)).

Die Halbwertszeit des Protactiniums und sein Gehalt in Uranmineralien.

Für die Halbwertszeit des Protactiniums galt bisher der seinerzeit von O. Hahn und L. Meitner²⁵) gefundene Wert von 12000 Jahren (untere Grenze); daraus und aus dem Abzweignungsverhältnis der Actinium-Reihe (= 3%) berechnete sich der Pa-Gehalt der Uranmineralien zu 72 mg Protactinium pro Tonne Uran²⁵). O. Hahn und E. Walling²⁶) haben vor kurzer

²³) Es wurden dabei die Mg-Akt. = 610000 α -E. und 600000 α -E. gefunden, also innerhalb der Fehlergrenze (5%) in Übereinstimmung mit dem höchsten Wert = 622000 α -E. (s. oben).

²⁴) Diese Reaktionen, die meistens bei groÙen Verdünnungen gefunden wurden, sind alle mit hochprozentigen Präparaten nachgepruft worden.

²⁵) B. 54, 69 [1921].

²⁶) Naturwiss. 39, 803 [1927].

Zeit eine Neubestimmung der Halbwertszeit ausgeführt, indem sie die Mengen Pa, die sich in einer bestimmten Zeit (2—4 Jahre) in reinen Uransalzen nachbilden, bestimmten. Es ergab sich dabei der Wert von 20000 Jahren ($\pm 10\%$).

Durch die Reindarstellung des Protactiniumpentoxydes läßt sich die Halbwertszeit nach einer, davon unabhängigen, einfachen Methode feststellen — nämlich durch den Vergleich der α -Aktivitäten, bzw. der entsprechenden Ionisationsströme, von reinen Pa- und U-Oxyden. Zwischen den auf gleiche Ionen- und Atom-Zahlen korrigierten Ionisationen (I) des Pa und U und ihren Halbwertszeiten (T) herrscht die einfache Beziehung:

$$I_{Pa} : I_U = T_U : T_{Pa} \dots \dots \dots (1)$$

Die α -Aktivität von 1 mg Uranmetall ist = 5.73 α -Einheiten (s. S. 236; 1% abgezogen = durch die β -Strahlen des U hervorgerufene Ionisation). Da die α -Strahlung des Urans von den beiden Isotopen U_I und U_{II} , mit den Ionen-Zahlen²⁷⁾ 1.16×10^5 bzw. $1.27 \times 10^{5.28)}$, herrührt, entspricht 1 mg U_I die Aktivität von:

$$5.73 \times 1.16 / 1.16 + 1.27 = 2.735 \text{ } \alpha\text{-Einheiten.}$$

Die α -Aktivität von 1 mg reinen Protactiniumpentoxydes wurde experimentell zu 622000 α -E. bestimmt (s. S. 241/2). Nimmt man vorsichtigerweise als untere Grenze seinen Reingehalt = 98% an, so ist die Mg-Aktivität von reinstem $Pa_2O_5 = 635000 \alpha$ -E. Benutzt man für das Atomgewicht des Pa den Wert 230, so berechnet sich die Aktivität von:

1 mg Pa-Metall = $635000 \times Pa_2O_5 / 2 Pa = 635000 \times 1.174 = 745500 \alpha$ -E.,
oder reines Protactinium ist $745500 : 2.735 = 272500$ -mal aktiver als die gleiche Gewichtsmenge U_I .

Bei gleicher Ionen-Zahl ($i_{Pa} = 1.44 \times 10^{5.28)}$) wäre das Protactinium nur $272500 \times 1.16 / 1.44 = 219700$ -mal aktiver als U_I , und noch auf gleiche Anzahl der Atome umgerechnet ist:

$$I_{Pa} : I_U = 219700 \times 230 / 238 = 212300.$$

Nimmt man für die Halbwertszeit des Urans I den zurzeit sichersten Wert $T_U = 4.5 \times 10^9$ Jahre, so berechnet sich nach der Beziehung (1) die Halbwertszeit des Protactiniums zu:

$$T_{Pa} = 4.5 \times 10^9 : 212300 = 21200 \text{ Jahren}$$

oder rund **20000** Jahren,

also innerhalb der Fehlergrenzen in vollkommener Übereinstimmung mit dem Wert von O. Hahn und E. Walling, wodurch beide an Sicherheit gewinnen.

Die Unsicherheit dieses Wertes schätzen wir zu etwa 10%²⁹⁾. Die ganze Bestimmung trägt nur einen vorläufigen Charakter und wurde hauptsächlich zur Prüfung der Reinheit unseres Pa-Oxydes ausgeführt; der Wert kann späterhin in einfacher Weise, durch exakte Messung des Sättigungsstromes reiner Pa- und U-Oxyde, viel genauer bestimmt werden.

Auf Grund der neuen Halbwertszeit sind die Mengen Protactinium, die sich im radioaktiven Gleichgewicht mit einer bestimmten Menge Uran

²⁷⁾ d. h. die Gesamtzahl der von einem α -Strahl erzeugten Ionen-Paare.

²⁸⁾ St. Meyer und E. Schweidler, Radioaktivität [1927], S. 629.

²⁹⁾ Im einzelnen beträgt die Unsicherheit in den Werten für die des Atomgew. des Pa, Reinheit des Oxydes und die Mg-Akt. des U_I etwa 2%, im β : α -Verhältnis 3% und $T_{U_{II}}$ etwa 10%.

befinden, größer als bisher vermutet wurde, denn nach der Zerfalls-Theorie sind sie proportional der Halbwertszeit des Pa und dem Abzweignungsverhältnis. Danach entspricht jedem Gramm Uran im Gleichgewicht (unter Benutzung der Zahlen -0.03 für das Abzweignungsverhältnis, 4.5×10^9 Jahre für die Halbwertszeit des Urans I und 230 für das Atomgewicht des Pa):

$$20000 \times 0.03 \times 230 / 4.5 \times 10^9 \times 238 = 1.29 \times 10^{-7} \text{ g Protactinium}$$

(oder 1 Tonne Uran eines Uranminerals enthält 129 mg Pa-Metall); die entsprechende Zahl für Radium ist 3.4×10^{-7} g oder, mit anderen Worten, 1 g Radium entsprechen etwa 0.4 g Protactinium.

Da bis heute auf der Welt mehrere hundert Gramm Radium gewonnen worden sind, sieht man, daß auch die grammweise Gewinnung des Protactiniums durchaus im Bereich der Möglichkeit liegt³⁰⁾. Zugleich ist das Protactinium von den auf radioaktivem Wege entdeckten neuen chemischen Elementen, neben dem Radium, das einzige, welches nach den üblichen Methoden der Chemie erforscht werden könnte, denn die Mengen, in denen die anderen Elemente — Polonium, Emanation und Actinium — vorkommen, sind um mehrere Zehnerpotenzen geringer (1 g Ra entsprechen im Gleichgewicht 2.2×10^{-4} g Po, ca. 3.9×10^{-4} g Ac und 6.5×10^{-6} g Em!).

Die Nachbildung des Actiniums.

Mit Hilfe der neuen Halbwertszeit des Protactiniums läßt sich auch die Menge seines ersten Zerfallsproduktes, des Elements 89 oder Actiniums, die sich im Laufe der Zeit aus bestimmten Gewichtsmengen Protactinium nachbildet, genau berechnen.

Es ist bisher nicht gelungen, das „strahlenlose“ Actinium in konzentrierter Form zu gewinnen, wegen der außerordentlich kleinen Mengen, in denen es vorkommt, und der Schwierigkeit, es von den großen Mengen vergesellschafteter seltener Erden abzutrennen.

Tabelle IV.

t in Jahren	Pa in g	Ac in mg
0	1.0000	0.000
1	0.9999	0.034
2	0.9999	0.066
3	0.9999	0.098
4	0.9998	0.127
5	0.9998	0.155
10	0.9996	0.288
20	0.9993	0.491
50	0.9983	0.808
100	0.9965	0.949
200	0.9931	0.976

In der Tabelle IV sind die Gewichte von Pa in g und Ac in mg, die nach t Jahren vorhanden sind, angegeben ($t = 0$, Pa = 1.0000 g); sie wurden nach den bekannten Gleichungen³¹⁾ der E. Rutherfordschen Zerfalls-Theorie berechnet, wobei für die Halbwertszeit des Ac 20 Jahre³²⁾ eingesetzt wurden (Atomgewicht: Pa = 230 und Ac = 226).

Aus den Zahlen der Tabelle sieht man, daß aus 1 g Pa schon nach 3 Jahren 0.1 mg Ac entstanden ist, eine Menge, die infolge der Abwesenheit von anderen seltenen Erden verhältnismäßig einfach isoliert werden könnte, so daß die Aussicht besteht, in Zukunft das Element 89 in konzentrierter Form kennen zu lernen.

³⁰⁾ Im Vergleich dazu sind die Mengen anderer Pa-Isotope im Uran verschwindend gering; 1 g U enthält im Gleichgewicht ca. 6×10^{-16} g UZ und 5×10^{-16} g UX₂, oder anschaulicher, aus 1 mg Uran lassen sich nur etwa 1200 Atome UX₂ isolieren, und von diesen ist $\frac{1}{4}$ Stde. nach der Abtrennung kein einziges mehr, als Element 91, vorhanden!

³¹⁾ E. Rutherford, Radioactive substances and their radiations [1913], S. 421.

³²⁾ O. Hahn und L. Meitner, Physikal. Ztschr. 20, 127 [1919].

Nachdem es gelungen ist, das Protactinium in kleinen Mengen zu gewinnen, ist die Darstellung in größeren, für gewöhnliche chemische Untersuchungen geeigneten Mengen möglich, da ja, wie schon erwähnt (s. S. 244), das Protactinium nicht viel seltener als das Radium vorkommt. Die Darstellung erheblicher Mengen hätte allerdings manche finanzielle und technische Schwierigkeit zu überwinden, und deshalb mögen hier kurz die Gründe angegeben werden, die solch eine mühsame Arbeit als lohnend erscheinen lassen.

Es wird dadurch möglich sein, die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Elements 91 und seiner Verbindungen, u. a. sein optisches und Röntgen-Spektrum, kennen zu lernen. Dies ist insofern wichtig, als nach dem Wismut (83) bis zum Ende des Periodischen Systems das Protactinium das einzige Element ungerader Ordnungszahl ist, bei welchem diese Eigenschaften festgestellt werden können.

Die möglichst genaue, insbesondere quantitative Bestimmung dieser Eigenschaften wird unsere Kenntnisse über die Chemie der Elemente der letzten Periode vergrößern und es dadurch vielleicht ermöglichen, manche Aussagen³³⁾ über die Eigenschaften der nach dem Uran folgenden hypothetischen Elemente³⁴⁾ zu machen.

Das Protactinium ist aber auch ein radioaktives Element, und größer ist seine Bedeutung für die Radioaktivität.

Wie schon weiter oben erwähnt, bildet gealtertes Protactinium ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Actiniums und seiner Zerfallsprodukte, so daß diese in Zukunft besser untersucht werden können als bisher.

Durch die Gewinnung größerer Mengen Protactinium wird es aber vor allen Dingen möglich sein, sein Atomgewicht zu bestimmen und dadurch die schon kurz nach der Entdeckung des Actiniums aufgetauchte und noch immer nicht gelöste Frage nach dem Ursprung der Actinium-Familie und ihrer Beziehung zu der Uran-Radium-Reihe zu beantworten. Eines der größten, heute ausstehenden Probleme der Radioaktivität wäre damit gelöst.

Hrn. Prof. O. Hahn möchte ich, nicht nur für die Überlassung des Ausgangsmaterials, die diese Untersuchung erst ermöglichte, sondern besonders für die großzügige Art, in der er diese Arbeit in allen Punkten unterstützte, meinen tiefgefühlten Dank aussprechen.

Berlin, 19. November 1927.

³³⁾ So ist es zu erwarten, daß das Element 93 in seiner fünfwertigen Stufe voraussichtlich analoge Eigenschaften haben wird wie das fünfwertige Pa, aus demselben Grunde wie das vierwertige Uran (92), dem Thorium (90) in analytischer, kristallographischer und chemischer Hinsicht weitgehend gleicht.

³⁴⁾ vergl. hierzu R. Swinne, Ztschr. techn. Physik 7, 206 [1926].