

[Methyl-äthyl-carbin]-ester der Methoxy-essigsäure (XI).

Ein Gemisch von *sek.*-Butylalkohol (20 g), Methoxy-essigsäure (24.5 g) und wasser-freiem Kupfersulfat (5 g) wurde 12 Stdn. stehen gelassen, dann mehrere Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, der resultierende Ester mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert, wobei er größtenteils bei 168—168.5⁰/756 mm überging.

$d_4^{20} = 0.9522$. — $n_D^{20} = 1.40741$. — $M_D = 37.83$ (ber. 37.82). — 0.7400 g Sbst. verbraucht. 17.51 ccm 0.2865-*n.* Lauge; ber. 17.68 ccm.

[Diäthyl-carbin]-formiat (XII).

Sdp._{.768} 116.5—117.5⁰. — $d_4^{20} = 0.8729$. — $n_D^{20} = 1.39625$. — $M_D = 31.79$ (ber. 31.66). — 0.1704 g Sbst. verbraucht. 4.87 ccm 0.2936-*n.* Lauge; ber. 5.00 ccm.

[Diäthyl-carbin]-ester der Methoxy-essigsäure (XIV).

Analog wie die Verbindung XI dargestellt. — Sdp._{.761} 184.5—185⁰. — $d_4^{20} = 0.9420$. — $n_D^{20} = 1.41324$. — $M_D = 42.39$ (ber. 42.44). — 0.3330 g Sbst. verbraucht. 7.17 ccm 0.2865-*n.* Lauge; ber. 7.26 ccm.

[Methyl-*n*-propyl-carbin]-ester der Methoxy-essigsäure (XVI).

In analoger Weise wie die Verbindung XI dargestellt. — Sdp._{.765} 185.5—186⁰. — $d_4^{20} = 0.9391$. — $n_D^{20} = 1.41244$. — $M_D = 42.46$ (ber. 42.44). — 0.5631 g Sbst. verbraucht. 12.00 ccm 0.2865-*n.* Lauge; ber. 12.20 ccm.

Vergleichshalber sei weiter angeführt: Vinyl-acetat (XVII), $k_{25} = 0.0090$ (0.00813⁹⁾), $c_E = 0.042$, $c_{HCl} = 0.1061$ (0.05 u. 0.1⁹⁾). — Phenyl-acetat (XIX), $k_{25} = 0.00423$ (0.00398¹⁰⁾, 0.00469⁹⁾, 0.0046¹¹⁾), $c_E = 0.037$, $c_{HCl} = 0.2438$ (0.1¹⁰⁾, 0.1⁹⁾, 1.0¹¹⁾).

60. Aristid v. Grosse: Zur Herstellung von Protactinium.

[Aus d. Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1934.)

Die gelungene Herstellung von 500 mg Protactinium in Form reiner Salze im O. Hahnschen Institut durch seine Mitarbeiter G. Graue und H. Käding¹⁾, unter Mitwirkung von O. Erbacher, begrüßen wir auf das aufrichtigste, unsomehr als hierbei unser technisches, sowie Laboratoriums-Verfahren benutzt worden ist. Da die genannten Forscher hierbei auf einige Schwierigkeiten gestoßen sind, möchten wir kurz auf diese eingehen.

Unser technisches Verfahren ist im Jahre 1928 im Hauptlaboratorium der I.-G. Farbenindustrie A.-G. in Ludwigshafen a./Rh., bei der Verarbeitung von etwa $\frac{1}{2}$ Tonne Joachimsthaler Radium-Rückstände und Isolierung der ersten 40 mg Protactinium ausgearbeitet worden. Die Arbeit ist durch die Vermittlung von Hrn. O. Hahn und das freundliche Entgegenkommen der HHrn. V. Villiger, K. H. Meyer, H. Mark und Osthelder von der

⁹⁾ Skrabal u. Zahorka, Monatsh. Chem. 48, 459 [1927]. ¹⁰⁾ Löwenherz, Ztschr. physikal. Chem. 15, 389 [1894]. ¹¹⁾ Smith u. Paterson, Journ. chem. Soc. London 1926, 940.

¹⁾ II. Auflage, Band 8, S. 641, 1931.

I.-G. Farbenindustrie, sowie durch Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und Exzellenz F. Schmitt-Ott, zustande gekommen. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens ist O. Hahn überlassen worden und von O. Erbacher kurz in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie²⁾ beschrieben worden³⁾.

Die HHrn. Graue und Käding haben die Reihenfolge unseres Verfahrens umgekehrt. Es ist zweckmäßiger, den Alkali-Aufschluß nach der Salzsäure-Behandlung der Rückstände erfolgen zu lassen, weil dadurch die Kieselsäure (infolge ihrer größeren Konzentration) viel vollständiger abgetrennt werden kann. Außerdem werden bei dieser Behandlungsweise die geringen Mengen Tantaloxyd, Nioboxyd und andere schwach saure Oxyde, die bei Graue und Käding später Störungen verursacht haben, quantitativer entfernt.

Der Zusatz der großen Zirkon-Mengen war überflüssig; der zehnte Teil wäre genügend gewesen und hätte die spätere Krystallisation des Oxychlorides erleichtert.

Graue und Käding sind weiter auf Schwierigkeiten bei der Abtrennung des Protactiniums von Zirkon gestoßen und behaupten (S. 387) „eine weitere Anreicherung (über 1 Tl. Pa in 2000 Tln. Zr) des Protactinium durch Krystallisation des Oxychlorides erwies sich als völlig unmöglich“. Diese Schwierigkeiten beruhen, nach Angabe des Verfassers, auf der Anwesenheit von Tantal, welches zusammen mit dem Zirkonoxychlorid ausfällt. Wir haben unser Verfahren nur zur Trennung des Zirkons von Protactinium vorgeschlagen. Es ist ja selbstverständlich, daß in Anwesenheit von Tantal eine glatte Trennung des Zirkons von Protactinium nicht erfolgen kann, denn wir haben niemals an der Tatsache gezweifelt, daß das Tantal, bei seiner Hydrolyse in saurer Lösung, das Element 91 mitreißt; auf Grund dieser Tatsache wurde es ja auch von K. Fajans entdeckt⁴⁾.

Die Abtrennung des Tantals ist entsprechend unserer Arbeitsweise (K_2CO_3 -Schmelze, unsere H_2O_2 -Reaktion, $NaHSO_4$ -Schmelze) einfach durchzuführen. Bei sauberer Arbeitsweise ist es ohne weiteres möglich, das Zirkon durch Krystallisation seines Oxychlorides von Protactinium zu trennen; wir haben auch kürzlich, bei der Isolierung von 0.1 g Pa_2O_5 ⁵⁾, die Krystallisation bis zu ca. 10% Pa_2O_5 getrieben. In unserer allerersten Arbeit⁶⁾ wiesen wir mit folgenden Worten auf die Gefahren des Verfahrens hin: „weiter würde in der konz. Salzsäure die Hydrolyse der Protactinium-oxychloride stark zurückgedrängt werden, und damit würden unliebsame Adsorptions-Erscheinungen in hohem Maße ausgeschaltet werden“.

Das Element 91 wird nicht nur von Ta_2O_5 und ZrP_2O_7 mitgerissen, sondern auch von Thoriumsubphosphat, Zirkonarsenat, Zirkonselenit⁷⁾ und Kieselsäure adsorbiert und auch, wie wir vor kurzem bei der Untersuchung der Chemie des E. Fermischen „Elements 93“ feststellen konnten, von

²⁾ G. Graue u. H. Käding, Naturwiss. **22**, 386 [1934]; Angew. Chem. **47**, 650 [1934].

³⁾ Eine Veröffentlichung dieser Arbeit ist aus von uns unabhängigen Gründen damals nicht zustande gekommen.

⁴⁾ K. Fajans u. O. Göhring, Naturwiss. **1**, 339 [1913].

⁵⁾ A. v. Grosse u. M. S. Agruss, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2200 [1934].

⁶⁾ A. v. Grosse, B. **61**, 238 [1928]. ⁷⁾ Unveröffentlichte Versuche.

Manganperoxydhydrat und Rheniumsulfid mitgefällt⁸⁾). Aus diesem Grunde müssen vor der Krystallisation des Zirkonoxychlorides alle adsorptionsfähigen Niederschläge abgetrennt werden: wir sind der Meinung, daß die Isolierung der ersten 2 mg Pa_2O_5 im Jahre 1927 nicht zuletzt der konsequenten Befolgung dieser Vorschrift zu verdanken ist.

Die Schlußfolgerung von Graue und Käding, daß sich das Tantal aus den Rückständen zusammen mit dem Protactinium anreichert, halten wir für verfehlt; wir glauben, daß nur ein geringer Teil des Tantals der Rückstände in die Protactinium-Präparate „hineingerutscht“ ist.

Die Vollständigkeit der Eka-tantal-Fällungen, sowie sein ganzes chemisches Verhalten, hängt bedeutend von der Anwesenheit anderer Metalle ab; dies gilt nicht nur für das Element 91, sondern auch für einige seiner Nachbar-elemente. So wird nach unserer Erfahrung das Tantal in Gegenwart von Zirkon nicht quantitativ gefällt; ist Protactinium anwesend, so verteilt es sich, im Gegensatz zu G. Graue und H. Käding, ungefähr gleich zwischen Niederschlag und Lösung.

Es ist zu hoffen, daß jetzt, wo größere Mengen Protactinium zur Verfügung stehen, die Erforschung seiner Eigenschaften bedeutend rascher erfolgen wird⁹⁾). Eines der interessantesten Abschnitte in der Chemie des Eka-tantals dürfte die Untersuchung über die Zusammensetzung seiner Salze und ihr Verhalten in wäßrigen Lösungen sein, speziell um Unterschiede gegenüber Thor, Uran und Tantal feststellen zu können.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir erwähnen, daß G. v. Hevesy schon vor unseren Protactinium-Arbeiten, leider in einer uns damals nicht zugänglichen Arbeit, auf die zu erwartenden Unterschiede zwischen Tantal und Protactinium hingewiesen hat¹⁰⁾.

⁸⁾ A. v. Grosse u. M. Agruss, *Physical Rev.* **46**, 241 [1934].

⁹⁾ Über sein Atomgewicht s. *Journ. Amer. chem. Soc.* **56**, November-Heft 1934.

¹⁰⁾ G. v. Hevesy, *Recherches sur les propriétés du Hafnium*, Kopenhagen, 1925 (Kgl. Danske Videnskabernes Selskab, *Mathematisk-fysiske Meddelelser* **6**, Nr. 7, S. 35). Für die freundliche Übersendung dieser Arbeit möchten wir Hrn. v. Hevesy auch an dieser Stelle bestens danken.