

erhalten werden, d. s. 93% d. Th. Die Ameisensäure-Bestimmung ergibt 4.358 g Kalomel, entspr. 0.426 g Ameisensäure d. s. 92.5% d. Th.

2-Nitro-6-brom-veratrumaldehyd: 5.52 g (0.02 Mol) 2-Nitro-6-brom-vanillin¹⁵⁾ werden mit 50 ccm Wasser und 10 g Natriumbicarbonat warm gelöst und allmählich mit 10 g Dimethylsulfat versetzt. Der ausgefallene Dimethyläther wird aus Alkohol krystallisiert und zeigt den Schmp. 117.5° (korr.). Die Ausbeute beträgt 4.2 g, d. s. 72% d. Th. Aus der Mutterlauge können durch neuerliche Zugabe von Alkali und Methylierungsmittel weitere Mengen Dimethyläther erhalten werden.

15.978 mg Sbst.: 0.645 ccm N (20°, 761 mm). — 5.398 mg Sbst.: 3.562 mg AgBr.
C₉H₈O₆NBr. Ber. N 4.83, Br 27.56. Gef. N 4.71, Br 28.08.

2-Nitro-6-brom-veratrumensäure: 0.5 g 2-Nitro-6-brom-veratrumaldehyd werden mit wäßriger Kaliumpermanganat-Lösung (enthaltend 0.2 g Kaliumpermanganat) auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Permanganat verbraucht ist. Durch Filtration und Ansäuern des Filtrates werden 0.3 g Säure erhalten, welche durch Krystallisation aus verd. Essigsäure in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 198° (korr.) gewonnen wird.

9.485 mg Sbst.: 2.97 ccm 0.01-n. NaOH.
C₉H₈O₆NBr. Ber. Mol.-Gew. 306. Gef. Mol.-Gew. 319.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 2.9 g 2-Nitro-6-brom-veratrumaldehyd werden wie früher 1 Stde. mit 50-proz. Kalilauge auf dem Wasserbade gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch dunkel färbt. Nach dem Erkalten wird filtriert und im Filtrat wie früher die Ameisensäure bestimmt. Es werden 4.114 g Kalomel nachgewiesen, entspr. 0.4021 g Ameisensäure, d. s. 87.4% d. Th. Der aus dem Reaktionsprodukt abfiltrierte Rückstand wird in kochendem Alkohol gelöst und heiß filtriert. Aus dem Filtrat krystallisieren 1.9 g 3-Nitro-5-brom-veratrol in langen, gelblichen Spießen vom Schmp. 98° aus, weitere 0.3 g werden aus der Mutterlauge erhalten. Die Ausbeute beträgt also insgesamt 2.2 g, d. s. 84% d. Th.

5.531 mg Sbst.: 3.965 mg AgBr. — 14.77 mg Sbst.: 0.725 ccm N (20°, 743 mm)
C₈H₈O₅NBr. Ber. Br 30.50, N 5.34. Gef. Br 30.51, N 5.59.

300. A. v. Grosse: Die Ausbeuten bei der Protactinium-Herstellung.

[Aus d. Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]
(Eingegangen am 12. Juni 1935.)

Auf unsere Bemerkungen¹⁾ betreffend der Arbeit von G. Graue und H. Käding²⁾ über die Herstellung von Protactinium hat O. Hahn³⁾ neulich eine Notiz veröffentlicht, in welcher er, ohne auf unsere Einwände einzugehen, Behauptungen aufstellt, die geeignet sind, ein falsches Bild von unserem Verfahren zu geben.

Erstens bezweifelt O. Hahn unsere Angabe über die Herstellung von 40 mg Protactinium im Jahre 1928, weil er jetzt in unseren Präparaten nur 27 mg Pa₂O₅ vorfindet (l. c., S. 478), und zweitens berechnet er auf Grund dieser Zahlen unsere Ausbeute und vergleicht sie mit den Angaben von

¹⁾ A. v. Grosse, B. 68, 307 [1935].

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

³⁾ O. Hahn, B. 68, 478 [1935].

Graue und Käding, die (l. c., S. 479) „bewußt von der von v. Grosse angeführten Reihenfolge der ersten technischen Operationen abgegangen, weil es ihnen darauf ankam, eine gute Ausbeute der wertvollen Substanz zu erzielen, was ihnen ja auch gelungen ist“.

Zum ersten Punkt möchten wir bemerken, daß mit den 40 mg Pa im Laufe von 2 Jahren eine ganze Reihe von Untersuchungen (z. T. unveröffentlicht) ausgeführt worden sind. Weiter sind Präparate an einige radiologische Institute abgegeben worden. Abgesehen von mechanischen Verlusten, ist infolge der Flüchtigkeit einiger Protactinium-Verbindungen (PaF_5 , PaCl_5) das Arbeiten mit Protactinium mit bedeutend größerer Verlust-Gefahr verbunden, als das Arbeiten mit Radium, Mesothor oder Radiothor. Wir sind überzeugt, daß auch O. Hahn und seine Mitarbeiter im Laufe der Zeit dieselbe Tatsache feststellen werden, wenn sie mit reinen Pa-Verbindungen arbeiten werden. Aus allen diesen Gründen ist es selbstverständlich, daß O. Hahn jetzt merklich weniger Protactinium finden muß, als wir damals in Händen gehabt haben.

Zum zweiten Punkt muß besonders betont werden, daß die 40 mg keineswegs der gesamten Ausbeute unserer ersten technischen Verarbeitung der Rückrückstände (= 460 kg) entsprachen. Wie auch Hrn. Hahn bekannt, ist ein bedeutender Anteil des Ludwigshafener Protactiniums bei der weiteren Konzentrierung im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie durch einen Unglücksfall verloren gegangen, so daß eine Ausbeute-Berechnung auf Grund der reinen 40 mg Substanz jeder Grundlage entbehrt. Die Ausbeuten in Ludwigshafen betragen nach endgültiger Ausarbeitung des Verfahrens 80% d. Th., auf Grund sorgfältiger Aktivitäts-Messungen, wobei das Protactinium nach dem ZrP_2O_7 -Verfahren abgetrennt wurde. Diese Ausbeuten konnten in Chicago noch auf 85—90% d. Th. gesteigert werden, so daß wir zurzeit aus 1.80 t Joachimsthaler Radium-Rückrückständen 0.50 g Pa_2O_5 , in Form technischer Endkonzentrate, extrahieren konnten. Eine genaue Beschreibung unseres Verfahrens ist neulich im „Journal of industrial and engineering Chemistry“⁴⁾ erfolgt.

Wir bezweifeln die „gute Ausbeute“ (l. c., S. 479) bei Graue und Käding, die aus 5.50 t derselben Rückrückstände nur 0.72 g Pa_2O_5 (Graue und Käding, l. c., S. 386 u. 388) gewinnen konnten. Auf Grund unserer zahlreichen Analysen von Joachimsthaler Rückrückständen beträgt ihr durchschnittlicher Protactinium-Gehalt 300 mg Pa_2O_5 pro Tonne. Daraus würden sich die Ausbeuten von Graue und Käding nur auf etwa 40% d. Th. belaufen.

Noch ein Wort bezüglich der angeblichen Schwierigkeiten unseres Verfahrens, denen Graue und Käding begegnet sind. Hr. Hahn gibt jetzt zu, daß mehrere Kilogramm Zirkon zufällig bei Graue und Käding in den Prozeß eingewandert sind, denn er sagt wörtlich (l. c., S. 479), daß diese Mengen Zirkon sind „nicht von den genannten HHrn. zugegeben worden, sie stammen aus den in dem großtechnischen Laboratorium der Auer-Gesellschaft verwendeten Gefäßen und Materialien“. Ist es unter solchen Umständen nicht möglich, daß das Tantal, welches sich als (Graue und Käding, l. c., S. 387) „Fremdstoff“ und „andere Substanz“ mit dem Protactinium (S. 388) „angereichert hatte“ und viele Störungen bei seiner Isolierung verursachte, ebenfalls aus den „verwendeten Gefäßen und Materialien“ stammt?

Chicago, 25. Mai 1935.

⁴⁾ A. v. Grosse u. M. S. Agruss, Journ. industr. engin. Chem. 27, 422 [1935].