

| | | Adenylsäure (MM) | Adenosin- diphosphorsäure (MM) | Adenosin- triphosphorsäure (MM) |
|---|------------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Aktivator- Konzentrat. . . | ohne Akti- vator | 0.05 0.10 0.15 0.35 | 0.05 0.10 0.15 0.20 | 0.05 0.10 0.15 0.20 |
| Freigelegtes Phosphat γ -Atome P/ccm | 0.52 | 1.55 1.96 2.07 2.48 | 1.49 1.86 2.04 2.19 | 1.37 1.61 1.78 1.86 |
| Nach Abzug des Blindwertes .. | — | 1.03 1.44 1.55 1.96 | 0.97 1.34 1.52 1.67 | 0.85 1.09 1.26 1.34 |

3) Enzymatische Phosphorylierung der aus Cozymase hergestellten Adenosin-diphosphorsäure.

System: Umesterung mit Phosphokreatin in gealtertem Muskelextrakt. Totalvolumen 2.0 ccm, enthaltend 1.0 ccm Extraktmischung (17 Stdn. gegen Leitungswasser dialysiert, 4 Tage aufbewahrt, Kaninchenmuskel), enthaltend Phosphokreatin und Mg. Inkubation 10 Min. bei 20°. Der Gehalt von anorg. Phosphat (einschl. Phosphokreatin-Phosphat) wird vor und nach der Hydrolyse in 1-n. HCl (7' bei 100°) bestimmt.

| Phosphat-Acceptor | γ -Atome P/ccm | | Pyro-P |
|---|-----------------------|--------------|--------|
| | vor Hydrol. | nach Hydrol. | |
| Ohne Acceptor | 1.23 | 1.30 | 0.07 |
| 0.40 mg Adenylsäure | 0.58 | 1.18 | 0.60 |
| 0.25 mg Adenosin-diphosphorsäure vor der Inkubation .. | 1.07 | 1.29 | 0.22 |
| nach der Inkubation : | 0.94 | 1.34 | 0.40 |

Zusammenfassung: Durch alkalische Hydrolyse der Cozymase erhielten wir ein Abbauprodukt, welches auf Grund chemischer und biologischer Versuche als Adenosin-diphosphorsäure erkannt wurde. Damit ist eine Pyrophosphatbindung im Cozymasemolekül sichergestellt.

240. O. Hahn, L. Meitner und F. Strassmann: Über die Trans-Urane und ihr chemisches Verhalten.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 15. Mai 1937.)

Inhaltsübersicht.

Einleitung: Schemata der Prozesse und Bemerkungen zur Methodik der Messungen.

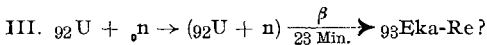
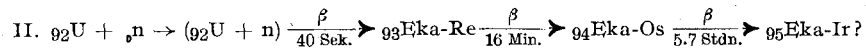
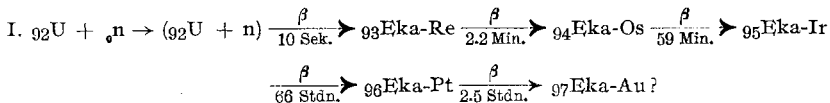
- I) Unterscheidung aller Trans-Urane (Ordnungszahlen 93—96) vom Uran und den benachbarten tiefer stehenden Elementen.
- II) Chemischer Nachweis der künstlichen Uran-Isotope.
- III) Unterscheidung des Eka-Rheniums ($Z = 93$) von den Homologen der Platinmetalle ($Z = 94, 95, 96$).
- IV) Unterscheidung der Homologe der Platinmetalle untereinander.
 - 1) Trennung des Eka-Osmiums ($Z = 94$) vom Eka-Iridium ($Z = 95$).
 - 2) Trennung des Eka-Platins ($Z = 96$) von den übrigen Homologen der Platinmetalle ($Z = 95$ und 94).
- V) Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen den Trans-Uranen und ihren niedrigeren Homologen Rhenium und den Platinmetallen.

In einer mit dieser Mitteilung etwa gleichzeitig erscheinenden Arbeit der Verfasser in der Zeitschrift für Physik¹⁾ werden die der Bildung künstlicher Radioelemente aus Uran zugrunde liegenden Prozesse eingehender dargestellt. Es werden die genetischen Beziehungen der einzelnen Umwandlungsprodukte diskutiert und die Anregungsbedingungen der verschiedenen Umwandlungsreihen genauer untersucht.

In der vorliegenden Mitteilung soll vor allem auf die chemischen Eigenschaften der festgestellten Substanzen eingegangen und es sollen die Trennungsmethoden beschrieben werden, soweit sie bisher durchgeführt sind.

Zunächst werden die drei Umwandlungsreihen wiedergegeben, wie sie sich aus der Art der Strahlung und den festgestellten genetischen Beziehungen der Substanzen untereinander ergeben haben.

Die drei Umwandlungsreihen.



Über die Größe des Atomgewichts ist vorsichtshalber hier nichts ausgesagt.

Bezüglich der Beweise für die Richtigkeit dieser Umwandlungsprozesse muß auf frühere Mitteilungen²⁾, vor allem aber auf die jüngste in der Zeitschrift für Physik³⁾ verwiesen werden.

An künstlichen Umwandlungsprodukten liegen demnach vor: 3 Uran-Isotope ($Z = 92$) mit den Halbwertszeiten 10 Sek., 40 Sek., 23 Min., 2 Eka-Re-Isotope ($Z = 93$) mit den Halbwertszeiten 2.2 Min. und 16 Min., 2 Eka-Os-Isotope ($Z = 94$) mit 59 Min. und 5.7 Stdn. Halbwertszeit, 1 Eka-Iridium ($Z = 95$) mit 66 Stdn., 1 Eka-Platin ($Z = 96$) mit 2.5 Stdn. Halbwertszeit.

Bevor auf diese einzelnen künstlich erzeugten Substanzen eingegangen wird, sollen einige Vorbemerkungen für die den Untersuchungsmethoden Fernerstehenden gemacht werden.

In allen Fällen handelt es sich um unwägbare kleine Substanzmengen, die nur durch die Ionisationswirkung ihrer Strahlen erkannt werden können. Eine Unsicherheit in dem Nachweis ergibt sich dabei aber nicht. Die meisten natürlichen Radioelemente sind ja ebenfalls nur durch ihre Strahlenwirkung nachweisbar; trotzdem zweifelt heute niemand mehr an ihrer Existenz, und sie haben sich für die verschiedensten Gebiete der reinen und angewandten Chemie und Physik als von großer Bedeutung herausgestellt.

¹⁾ L. Meitner, O. Hahn u. F. Strassmann, Ztschr. Physik 1937, im Druck.

²⁾ L. Meitner u. O. Hahn, Naturwiss. **24**, 158 [1935]; O. Hahn, L. Meitner u. F. Strassmann, B. **69**, 905 [1936]; L. Meitner, Kernphysik. Vorträge am Physik. Institut d. eidgen. techn. Hochschule Zürich 1936, Verlag J. Springer, Berlin; O. Hahn, B. **69**, (A) 217 [1936].

³⁾ l. c.

Bei den künstlichen Radioelementen sind allerdings die Verhältnisse insofern ungünstiger, als sie bisher nur in noch geringerer Intensität als die natürlichen gewonnen worden sind. Dadurch sind besondere Meßmethoden erforderlich, die es ermöglichen, die einzelnen Atome zur Untersuchung zu bringen. Dazu bedient man sich einerseits der sog. Geiger-Müller-Zählrohre, bei denen die etwa pro Minute in das Zählrohr eindringenden Strahlenteilchen registriert werden, oder der Wilsonschen Nebelkammer, in der durch die Bahnsuren der Strahlen sich direkte Aussagen über die Natur der Strahlen und ihre Geschwindigkeit machen lassen. Beide Untersuchungsmethoden wurden bei den Arbeiten über die Trans-Urane in Anspruch genommen; für die im folgenden beschriebenen chemischen Trennungsversuche aber in allen Fällen die Strahlenzählungen im Geiger-Müller-Rohr.

Wie können wir nun aus den in die Zählapparatur eindringenden Strahlenteilchen Rückschlüsse auf die die Strahlen aussendenden Elemente ziehen? Da sei zunächst daran erinnert, daß der radioaktive Zerfall einer einheitlichen Substanz immer nach einem einfachen Exponentialgesetz erfolgt: in der Zeiteinheit zerfällt immer der gleiche Prozentsatz der vorhandenen Atome. In der üblichen Darstellung erhält man deshalb eine gerade Linie, wenn man die Aktivität in logarithmischem Maßstab als Funktion der Zeit in arithmetischem Maße aufträgt. Auf diese Weise sich ergebende geradlinige Zerfallskurven zeigen also einheitliche Substanzen an.

Haben wir Gemische von zwei Substanzen und sind die Körper unabhängig voneinander, so zerfällt jeder nach seinem eigenen Zeitgesetz; man erhält eine gekrümmte Abfallskurve, die sich aus zwei geradlinigen Exponentialkurven zusammensetzt. Haben wir eine kurzlebige Substanz, die sich ihrerseits in eine längerlebige umwandelt, dann erhält man ebenfalls eine gekrümmte Kurve, aus deren späterem Verlauf sich die Lebensdauer der langlebigen Substanz ohne weiteres ergibt, während die Halbwertszeit der kürzerlebigen sich aus dem anfänglichen Kurvenverlauf ermitteln läßt.

Ist keine chemische Trennung der einzelnen Stoffe voneinander vorgenommen worden, dann beweist eine anfängliche schnellere Abnahme der gezählten Teilchen, daß die kürzerlebige Substanz genetisch vor der längerlebigen oder unabhängig neben ihr einzureihen ist. Haben wir umgekehrt eine längerlebige Substanz, die sich in eine kurzlebige umwandelt, dann erhält man nach Erreichung des „radioaktiven Gleichgewichts“ einen rein geradlinigen exponentialen Abfall. Die Anwesenheit der kurzlebigen Tochtersubstanz kann man dann nur noch durch chemische Trennung feststellen.

Liegen statt zwei noch mehr Substanzen vor, die auseinander entstehen, dann werden die Verhältnisse verwickelter. Man kann dann durch Variieren der Bestahlungsdauer, durch länger fortgesetzte Messungen und durch chemische Trennungen Einblick in die Vorgänge bekommen. In unserem Falle der Trans-Urane liegen nach Bestahlungen, die nicht weit über 1 Stde. hinausgehen, im wesentlichen nur die Elemente 93 und 94 vor, und die Nachbildung der späteren Glieder ist nur gering.

Will man die späteren Glieder, Eka-Ir von 66 Stdn., Eka-Pt von 2.5 Stdn. Halbwertszeit, für sich untersuchen, dann wird tage- oder wochenlang bestrahlt und nach Unterbrechung der Bestahlung und Abtrennung der natürlichen Radioelemente gewartet, bis die Elemente 93 und 94 zerfallen sind.

I) Unterscheidung aller Trans-Urane (Ordnungszahlen 93, 94, 95, 96) vom Uran ($Z = 92$) und den benachbarten tiefer stehenden Elementen ($Z < 92$).

Die für die genauere experimentelle Untersuchung der Trans-Urane wichtigste Eigenschaft ist ihre Fällbarkeit aus stark salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff. Durch diese Fällbarkeit können wir die Trans-Urane, also das Eka-Rhenium und die homologen Platinmetalle quantitativ vom Uran und den noch irgendwie in Frage kommenden tiefer liegenden Elementen ohne jede Schwierigkeit trennen. Eine einmalige H_2S -Fällung eines mit Neutronen bestrahlten Uranpräparats aus 2-n. HCl mit einem geeigneten Träger, z. B. Platin, fällt die Trans-Urane schon in wenigen Minuten zum größten Teil aus. Vom Uran ($Z = 92$) und Uran X ($Z = 90$) gehen dabei höchstens $\frac{1}{10\,000}$, oft weniger als $\frac{1}{100\,000}$ in den Niederschlag. Auch das in kleinerer Menge anwesende Protactinium-Isotop Uran Z ($Z = 91$) bleibt bei dieser Säurekonzentration quantitativ in Lösung. Eine Umfällung des Schwefelwasserstoff-Niederschlags unter gleichen Bedingungen wie oben entfernt also die natürlichen Radioelemente auf weniger als ein Milliontel.

Wird durch vorsichtiges Arbeiten eine nachträgliche Infektion vermieden, so kann man auf diese Weise die meist viel stärker aktiven natürlichen radioaktiven Stoffe im Uran mit Sicherheit entfernen. Die erste Gesamtabscheidung der künstlichen Atomarten geschah deshalb in fast allen Fällen mittels H_2S -Fällungen. Sehr viel schwächere Salzsäure als 2-n. ist zu vermeiden, sehr viel stärkere Säure führt zu Trennungen innerhalb der Trans-Urane, auf die später zurückgekommen wird.

Bei einer Reihe von Versuchen war es notwendig, möglichst starke Präparate nach möglichst kurzer Zeit frei von Uran und UX z. B. für Wilson-Aufnahmen⁴⁾ abzuscheiden. Die Schwefelwasserstoff-Fällung von etwa 10 mg Platin aus 20 oder 30 g Uransalz und dem sich hieraus ergebenden ziemlich großen Volumen der Uranlösung hätte dabei zu lange gedauert. Wir stellten deshalb durch Vorversuche fest, daß die Trans-Urane bei der üblichen Uran-UX-Trennung mittels Äthers plus wenig Wasser fast quantitativ in den angesäuerten wäßrigen Anteil gehen, während sich bekanntlich der größte Teil des Urans in der Ätherlösung findet. Durch zwei oder drei schnell durchführbare Äther-Wasser-Schüttelungen des bestrahlten Urans konnte daher der größte Teil des Urans von den Trans-Uranen und dem Uran X abgetrennt werden. Die Abscheidung der Trans-Urane vom Uran X und dem geringen in das saure Wasser gegangenen Anteil des Urans konnte dann aus kleinem Volumen mittels Schwefelwasserstoffs schnell und vollständig erzielt werden.

Eine andere Unterscheidung aller Trans-Urane von den Elementen $Z = 92$ und tiefer liegt in ihrer Flüchtigkeit begründet. Unter Bedingungen, unter denen Uran, Uran X und Uran Z (also die Vertreter der Elemente 92 bis 90) keinerlei Flüchtigkeit erkennen lassen, sind die Trans-Urane, nachdem sie vom Uran abgetrennt sind, bei höherer Temperatur mehr oder weniger flüchtig. Der Grad der Flüchtigkeit der einzelnen Glieder ist von der Höhe der Temperatur abhängig und augenscheinlich auch von der Verbindungsform, in der das Element vorliegt.

Bevor wir nun auf die besonderen chemischen Eigenschaften der Trans-Urane und ihre Unterschiede näher eingehen, soll etwas über die Ausgangs-

⁴⁾ L. Meitner, Ann. Physik **29**, 246 [1937].

glieder der drei Umwandlungsreihen, die künstlichen Urane selbst gesagt werden.

II) Chemischer Nachweis der künstlichen Uran-Isotope ($Z = 92$).

Wir behandeln hier zunächst den 23-Min.-Körper. Bezüglich der Anregungsbedingungen, die zu diesem Körper führen, sei auf die eingangs erwähnte Arbeit in der Zeitschrift für Physik verwiesen. Daß der 23-Min.-Körper ein Isotop des Elements Uran ist, wurde dadurch bewiesen, daß er sich in all seinen Reaktionen dem Uran gleich verhält. Einen klaren Beweis sehen wir in seinem Verhalten bei der Fällung mit Uranyl-natriumacetat. Ein unter geeigneten Bedingungen bestrahltes UX-freies Uranpräparat wurde zunächst mit Hilfe von H_2S aus 2-n. HCl von den Trans-Uranen befreit. Die Uranlösung wurde sodann nach Zusatz eines großen Überschusses von Natriumacetat aus stark essigsaurer Lösung gefällt, der Niederschlag mit Eisessig gewaschen und das ausgefallene Uranyl-natriumacetat auf seine Aktivität geprüft.

Die Aktivität nahm in den ersten $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. ab und stieg dann, wegen der Nachbildung des Urans X aus dem Uran, allmählich wieder an. Der Abfall entsprach einer einheitlichen Substanz, eben dem Uran-Isotop von 23 Min. Halbwertszeit⁵⁾: Um dem Einwand zu begegnen, daß es sich hier um eine zufällige Adsorption des 23-Min.-Körpers im Uran-Niederschlag handelt, wurde mit einer größeren Menge bestrahlten Urans eine fraktionierte Uranfällung durchgeführt. Drei Fällungen wurden aus derselben Uranlösung stufenweise hintereinander vorgenommen und gleiche Gewichtsmengen der ersten und dritten Fraktion auf ihren Gehalt an 23-Min.-Körper geprüft. Der Gehalt an dieser Substanz je Gewichtseinheit Uran war der gleiche. Eine Adsorption ist demnach ausgeschlossen; der 23-Min.-Körper ist chemisch identisch mit dem Uran.

Hier muß nun allerdings erwähnt werden, daß gelegentlich kleine Mengen des 23-Min.-Körpers bei anderen Niederschlägen als dem Uran beobachtet worden sind; so z. B. in Zirkonphosphat-Fällungen, die zur Prüfung auf Thor-Isotope vorgenommen wurden. Augenscheinlich lag bei diesen Fällen das künstliche Uran-Isotop-23-Min. in vierwertiger Form vor, in der es, wie das Thorium, als Phosphat gefällt wird. Es trat also hier eine Art Szilard-Chalmers Trennung⁶⁾ ein, das künstliche Uran-Isotop lag teilweise in einer anderen Wertigkeitsstufe vor als das in sechswertiger Form zur Bestrahlung verwendete Uranpräparat. Daß diese Vermutung wohl zu Recht besteht, wurde dadurch bewiesen, daß nach dem Erhitzen des bestrahlten Urans mit Salpetersäure und der damit herbeigeführten Überführung des vierwertigen Anteils in den sechswertigen die Zirkonphosphat-Fällung keine 23-Min.-Aktivität mehr zeigte⁷⁾.

Das β -strahlende Uran-Isotop von 23 Min. Halbwertszeit muß sich in ein Eka-Re umwandeln. Augenscheinlich ist dies aber ein langlebiger Körper, der sich bei den bisher verwendeten Untersuchungsmethoden dem Nachweis

⁵⁾ O. Hahn, L. Meitner u. F. Strassmann, dies. Ber. I. c.

⁶⁾ L. Szilard u. T. A. Chalmers, Nature **134**, 462 [1934].

⁷⁾ Diese, ursprünglich nicht erkannte teilweise Ausfällung der künstlichen Urane bei Thoriumreaktionen führte uns seinerzeit zu dem irrtümlichen Schluß auf ein künstliches, kurzlebige Thor-Isotop bei der Umwandlungsreihe III (siehe oben).

entzieht. Es gelang nämlich nicht, die Bildung eines Eka-Re-Isotops aus dem von allen anderen künstlichen Umwandlungsprodukten des Urans befreiten 23-Min.-Körper nachzuweisen.

Was die beiden anderen künstlichen Uran-Isotope, den 10-Sek.- und den 40-Sek.-Körper anbelangt, so konnten beim 40-Sek.-Körper seine Uran-eigenschaften ebenfalls noch festgestellt werden. Zur Verwendung kamen unverlangsamte Neutronen, bei denen der 23-Min.-Körper nicht entsteht. Nach kurzer Bestrahlung des Urans wurde möglichst schnell die Uranyl-natriumacetat-Fällung vorgenommen. Es gelang, die Messung im Zähler 2.4 Min. nach Unterbrechung der Bestrahlung zu beginnen. Der anfängliche Aktivitätsabfall war viel schneller, als einem 23-Min.-Zerfall entsprach.

Beim 10-Sek.-Körper war eine derartige chemische Prüfung nicht mehr möglich. Es besteht aber kein Zweifel, daß der schon bei 15 Sek. langer Bestrahlung des Urans nachweisbare 10-Sek.-Körper die Ausgangssubstanz der oben genannten Umwandlungsreihe Nr. I ist und damit ein Uran-Isotop vorstellt.

III) Unterscheidung des Eka-Rheniums ($Z = 98$) von den homologen Platinmetallen ($Z = 94, 95, 96$).

1) Keine elektrochemische Abscheidung des Eka-Re an Edelmetallen.

Wie weiter unten gezeigt werden wird, lassen sich die homologen Platinmetalle ($Z = 94, 95, 96$) an Edelmetallen in größerer oder geringerer Menge abscheiden. Für die beiden Eka-Re-Isotope ($Z = 93$) ist dies nicht gelungen. Verwendet wurden zu den Versuchen dünne Bleche von Silber, Gold, Platin und mit Wasserstoff beladenem Platin. Auf allen diesen Metallen werden die homologen Platinmetalle niedergeschlagen. Wie charakteristisch hierbei der Unterschied zwischen dem Eka-Re und den übrigen Trans-Uranen ist, zeigen z. B. die folgenden Versuche. Etwa 3—4 g Uranat wurden 36 Min. bestrahlt. Nach dieser Zeit waren ungefähr drei Viertel der Gleichgewichtsmenge des Eka-Re (16 Min.), dagegen nur wenig mehr als ein Viertel des Eka-Os (59 Min.) gebildet worden. Das Uranat wurde in 2-n. HCl gelöst, auf 1-n. Säure verdünnt — das anfängliche Auflösen in stärkerer Säure scheint notwendig zu sein — und in die fast kochende Lösung 10 Min. lang ein von Wasserstoff umspültes blankes Platinblech eingetaucht. Nach dem Reinigen durch Säure und Wasser wurde die Aktivität des Bleches gemessen. Der Aktivitätsverlauf ist in der Abbildung 1, Kurve A (Punkte), für die ersten zwei Stunden wiedergegeben. Bei einem zweiten Versuch wurde ganz analog verfahren, nur wurden zu der

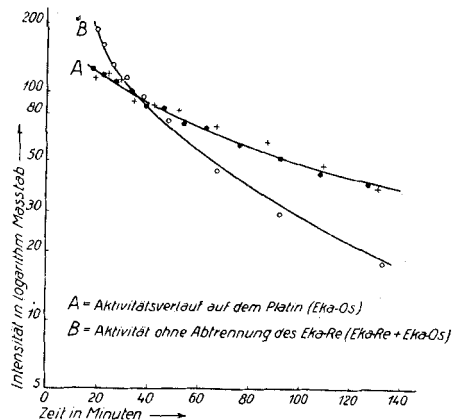


Abbildung 1. Elektrochemische Abscheidung des Eka-Osmiums an $Pt + H_2$; keine Abscheidung von Eka-Rhenium.

bestrahlten Uranlösung vor dem Einbringen des Platinbleches je 3 mg Blei, Wismut und Zirkon zugegeben. Die Zugabe dieser mehrwertigen Salze erfolgte aus dem Gedanken heraus, eine eventuelle Adsorption der künstlichen Radioelemente zu verhindern oder zurückzudrängen. Die bei diesem zweiten Versuch bei 10 Min. langem Eintauchen des Platinbleches in die Lösung erhaltene Aktivität war innerhalb der Versuchsfehler ebenso groß wie die Aktivität ohne Adsorptionsverdränger. Die Aktivitätswerte sind als Kreuze in die Kurve A eingezeichnet. Zum Vergleich gibt nun die Kurve B den Aktivitätsverlauf für ein ebenso lange bestrahltes Uranpräparat wieder, aus dem mit Hilfe von Schwefelwasserstoff sowohl das Eka-Re wie das Eka-Os mit Platin ausgefällt war. Die Kurve B ist viel steiler als die Kurve A und zeigt dabei deutlich das bei 36 Min. langer Bestrahlung im Überschuß vorhandene Eka-Re gegenüber dem viel schwächeren Eka-Os an. Bei A ist von der schnellen Eka-Re-Abnahme nichts zu sehen; sie gibt von Anfang an fast eine reine Eka-Os-Abnahme. Im weiteren Verlauf werden natürlich beide Kurven flacher, entsprechend dem Zerfall der vorhandenen und sich noch nachbildenden späteren Glieder der Umwandlungsreihen. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei Abwesenheit von Wasserstoff erhalten.

Diese elektrochemische Trennung des Eka-Re von den künstlichen Edelmetallen ist um so überzeugender, als bei einer etwa gleich großen Anzahl abgeschiedener Eka-Re- und Eka-Os-Atome wegen der kürzeren Halbwertszeit des Eka-Re dessen Aktivität mindestens viermal stärker sein müßte. Wir sehen in diesen Versuchen einen sicheren Beweis für die edlere Natur der homologen Platinmetalle gegenüber dem Eka-Re.

2) Keine Ausfällung des Eka-Rheniums an sich ausscheidendem metallischen Wismut, gegenüber bevorzugter Abscheidung der homologen Platin-Metalle, vor allem Eka-Osmium.

Nach den Ergebnissen der elektrochemischen Abscheidung der homologen Platin-Metalle an Edelmetallen war anzunehmen, daß auch die Reduktion einer Wismut-Lösung durch alkalische Zinnchlorür-Lösung, also Natriumstannit, die künstlichen Platinhomologe mit dem sich abscheidenden metallischen Wismut niederschlagen, das Eka-Rhenium dagegen im Filtrat lassen würde. Um dies zu prüfen, wurde folgendermaßen verfahren. Etwa 5 g (UX-freies) Uran wurden als Ammonium-pyrouroanat 60 Min. wie üblich mit Neutronen bestrahlt. Aus der Lösung des Uranats in ungefähr 5-proz. Salzsäure wurden etwa 30 mg Wismut mit Schwefelwasserstoff in der Wärme gefällt. Das Wismutsulfid mit den ausgefallenen Trans-Uranen — in der Hauptsache Eka-Re (16 Min.) und Eka-Os (59 Min.) — wurde in 25-proz. Salzsäure unter Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure gelöst. (Die Salpetersäure-Zugabe wurde vorgenommen, um die homologen Platinmetalle sicher in Lösung zu bringen.) Das klare Filtrat wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Natronlauge nahezu neutralisiert, dann mit alkalischer Zinnchlorür-Lösung versetzt und erwärmt. Das sich ausscheidende metallische Wismut sollte die homologen Platinmetalle, also im wesentlichen das Eka-Osmium, enthalten. Das Filtrat des Wismuts wurde in rheniumhaltige 25-proz. Salzsäure gegossen, ein gleiches Volumen 35-proz. Salzsäure zugegeben und das Rhenium mit Schwefelwasserstoff in der Kälte gefällt. Das von der Wismut-Reduktion vorliegende Zinn bleibt dabei in Lösung. Bei dem Rheniumsulfid sollte sich das Eka-Rhenium befinden.

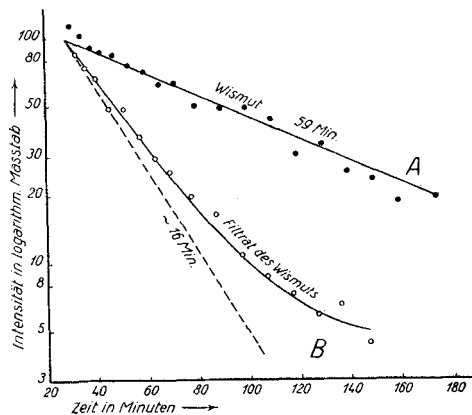
Abbild. 2 gibt das Ergebnis dieser Trennung. Kurve A zeigt die Aktivitätsabnahme des metallischen Wismuts, Kurve B die des Rheniumsulfids. Die Kurve B ist viel steiler und gibt am Anfang eine ziemlich reine Eka-Rhenium-Abnahme ($T = 16$ Min.). Die Kurve A ist viel flacher und zeigt im wesentlichen den Zerfall des Eka-Osmiums ($T = 59$ Min.). Kleine Mengen von Eka-Rhenium sind augenscheinlich von dem Wismut mitgerissen worden (etwas zu schnelle Abnahme in den ersten Minuten der Messung).

Andererseits scheinen einige Aktivitätseinheiten von Eka-Osmium beim Rhenium geblieben zu sein, denn die Abnahme des Eka-Re entspricht keinem völlig reinen Eka-Rhenium. Das Umbiegen der Kurve B ist aber nicht nur durch die geringen Spuren des 59-Min.-Körpers bedingt. Wegen der Entstehung des zweiten Eka-Osmium-Isotops von 5.7 Stdn. aus dem Eka-Rhenium 16 Min. wird auch die Zerfallskurve für reines Eka-Re allmählich flacher. Siehe weiter unten Kapitel III, 4⁸⁾.

Das Ergebnis dieser alkalischen Reduktion ist also durchaus das erwartete. Das Eka-Osmium scheidet sich an dem metallischen Wismut ab, das Eka-Re bleibt zum größten Teil in Lösung. Über das Verhalten der anderen homologen Platinmetalle ($Z = 95$ und 96) siehe Kapitel IV.

3) Abscheidung des Eka-Re an krystallisierendem Nitronperrhenat.

Bei der Suche nach typischen Rheniumreaktionen, die ohne Schwierigkeit in schneller Zeit durchführbar sind, fanden wir die Fällung der Salze der Perrheniumsäure mit Nitron. Ähnlich wie mit dem Nitrat-Ion geben Perrhenat-Ionen mit essigsäurem Nitron in schwach essigsaurer Lösung schwerlösliche Niederschläge⁹⁾. Wir prüften, ob sich das Eka-Rhenium als höheres Homologes des Rheniums ähnlich verhält. Ein kurz bestrahltes Uranpräparat (16-Min.- und 59-Min.-Körper) wurde in starker etwa 20-proz. Salzsäure gelöst, mit 10 mg Re^{VII} versetzt und in der Kälte mit H_2S gesättigt. Der Niederschlag von Re_2S_7 wurde in einigen Tropfen 2-n. NaOH bei Gegenwart von H_2O_2 in der Wärme gelöst, die Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert, abgekühlt und mit überschüssigem Nitronacetat versetzt. Es fiel ein voluminöser krystallinischer Niederschlag von Nitronperrhenat, der den 16-Min.-Körper zu einem erheblichen Teil enthielt, allerdings neben noch recht merklichen



Abbild. 2. Trennung des Eka-Rheniums vom Eka-Osmium durch metall. Wismut.

⁸⁾ vergl. hierzu auch die theoretische Abfallskurve für reines Eka-Re in der Ztschr. Physik I. c.

⁹⁾ W. Geilmann u. Mitarbeiter, Ztschr. anorgau. allgem. Chem. **193**, 311 [1930]; **195**, 289 [1931].

Mengen von 59-Min.-Körper. Wurde der Niederschlag nun in warmer Salzsäure + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ gelöst und die freie Säure durch NaOH weitgehend neutralisiert, dann fiel bei Zusatz neuen Nitronacetats das Nitronperrhenat mit dem 16-Min.-Körper in etwas schlechterer Ausbeute, aber in größerer Reinheit aus.

4) Trennung des Eka-Rheniums von den homologen Platinmetallen, vor allem dem Eka-Osmium ($Z = 94$) durch Natronlauge.

Wird eine Uranylalszlösung bei Anwesenheit wägbarer Mengen von Natriumperrhenat, Platinchlorid, Osmiumammoniumchlorid mit Natronlauge in der Hitze gefällt, dann bleibt das Rhenium quantitativ im Filtrat, das Platin wird z. Tl. adsorbiert, das Osmium praktisch quantitativ mitgefällt. Die zum Uran gehörenden natürlichen Umwandlungsprodukte UX ($Z = 90$) und UZ ($Z = 91$) werden quantitativ mitgefällt. Das Filtrat enthält keine Spur von ihnen.

Wird ein kurz bestrahltes Uranpräparat, das also außer dem 2.2-Min.-Eka-Re im wesentlichen nur Eka-Re-16-Min. und eine geringere Menge Eka-Os-59-Min. enthält, nach Zugabe kleiner Mengen von Natriumperrhenat mit NaOH heiß gefällt, dann geht ein Teil des Eka-Rheniums in das Filtrat der NaOH und läßt sich aus dem angesäuerten Filtrat in der üblichen Weise mit Schwefelwasserstoff ausfällen. Das Eka-Osmium bleibt praktisch quantitativ im Uran-Niederschlag. Die Kurven A und B der Abbild. 3 geben als Beispiel eine solche Trennung des Eka-Re vom Eka-Os.

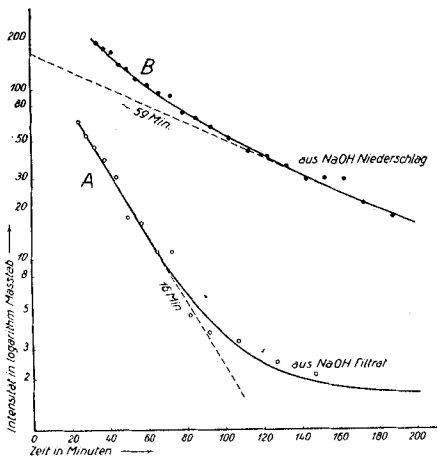


Abbildung 3. Trennung des Eka-Rheniums vom Eka-Osmium durch NaOH.

Abbild. 3. Die Kurve A nimmt anfangs fast rein mit der Halbwertszeit des Eka-Re ab (das 2.2-Min.-Eka-Re-Isotop war zum Beginn der Messung schon zerfallen). Später geht die Kurve ziemlich einheitlich über in die viel flachere Abfallskurve des zweiten Eka-Os-Isotops von 5.7 Stdn. Halbwertszeit.

Bei sehr schnellem Arbeiten mit möglichst stark bestrahltem Uran gelang es auch, in dem Re-Niederschlag aus dem Filtrat der Natronlaugefällung das Eka-Re-2.2-Min. neben dem Eka-Re-16-Min. durch eine in den ersten Minuten der Messung noch erkennbare schnellere Abnahme als dem 16-Min.-Körper entsprach, nachzuweisen.

Leider ist die Ausbeute an Eka-Re bei dieser an sich schönen NaOH-Trennung nicht sehr gut. Ein erheblicher Teil des Eka-Re wird von dem mehrere Gramm betragenden Uran-Niederschlag adsorbiert. Man kann die Ausbeute verbessern, wenn man mit dem Uran-Niederschlag ein zweites Mal die Eka-Re-Trennung in der angegebenen Weise durchführt und die beiden Filtrate gemeinsam verarbeitet. Dabei ist aber sehr schnelles Arbeiten er-

forderlich, damit nicht die bessere Ausbeute durch zu spätes Messen des 16-Min.-Körpers wieder unwirksam gemacht wird.

Der Übergang des 16-Min.-Abfalls (Kurve A) in die flachere Kurve für das Eka-Os von 5.7 Stdn. Halbwertszeit beruht wieder auf der Neubildung dieser Substanz aus dem abgetrennten Eka-Re von 16 Min. Halbwertszeit (siehe oben und Ztschr. Physik 1. c.). In dem bestrahlten Uran schon vorgebildetes Eka-Os-5.7-Stdn. wird bei der Fällung des Urans mit der NaOH genau so mit ausgefällt wie sein Isotopes von 59 Min. Halbwertszeit. Dies wurde u. a. dadurch bewiesen, daß in einem länger bestrahlten Uran die Natronlaugefällung erst dann vorgenommen wurde, als das Eka-Re-16-Min. zerfallen war. In diesem Falle fand sich in dem Filtrat kein Eka-Osmium, weder 59-Min.- noch 5.7-Stdn.-Körper.

Wird das Uran so lange bestrahlt, daß erhebliche Mengen vom 66-Stdn.-Körper (Eka-Iridium) und 2.5-Stdn.-Körper (Eka-Platin) — siehe oben das Schema I — anwesend sind, und wird dann die Natronlauge-Trennung vorgenommen, dann gehen gewisse Anteile des Eka-Iridiums ($Z = 95$) und noch mehr Eka-Platin ($Z = 96$) in das Filtrat (siehe weiter unten).

Werden statt der direkten Ausfällung des vielen Natrium-pyrouranats mittels NaOH die Trans-Urane zuerst mit H_2S gefällt und dann der in Königswasser gelöste wenige Milligramme betragende Niederschlag nach Zugabe von einigen mg Eisen mit Ammoniak oder NaOH gefällt, dann ist die Ausbeute an Eka-Re im Filtrat zwar viel besser, aber es enthält dann auch einen Teil des Eka-Osmiums und — falls vorhanden — die weiteren Trans-Urane. Der geringe Eisen-Niederschlag gegenüber dem großen Uran-Niederschlag bietet für die Trennung augenscheinlich keine Vorteile.

5) Verschiedene Flüchtigkeit von Eka-Re und Eka-Os unter verschiedenen Bedingungen.

Wie schon eingangs erwähnt, unterscheiden sich alle künstlichen Trans-Urane von dem Uran und dessen natürlichen Umwandlungsprodukten (UX, UZ) durch eine schon bei mittleren Temperaturen nicht unbedeutliche Flüchtigkeit. Wir besprechen hier eine Reihe von Versuchen, die zu einer Trennung des Eka-Re von Eka-Os unter verschiedenen Arbeitsbedingungen geführt haben. Die verwendeten Präparate waren Schwefelwasserstoff-Niederschläge mit Platin als Träger, aus etwa 60 Min. lang bestrahltem Uran. Sie bestanden also im wesentlichen aus Eka-Re und Eka-Os.

Wurde ein solcher Niederschlag im Bunsenbrenner vorsichtig verascht, dann ging ein Teil der Aktivität verloren. Der Abfall der übrig bleibenden Aktivität war etwas steiler als die Vergleichskurve, die mit einem Teil des nicht veraschten Niederschlags aufgenommen wurde. Durch Zugabe flüchtiger Substanzen, wie Quecksilber oder Osmium zu dem Platin vor der Fällung und offenes Erhitzen vor dem Gebläse wurde die Kurve für den Rückstand noch steiler. Es blieb also ein Überschuß von Eka-Re (16 Min.) in dem Tiegel zurück, das Eka-Os (59 Min.) war unter diesen Bedingungen flüchtiger als das Eka-Re.

Ein ganz anderes Ergebnis erhält man, wenn man den Niederschlag nach dem sehr vorsichtigen Veraschen, mit Königswasser, also in Anwesenheit von Chlor, abraucht und dann erhitzt. Die Verhältnisse kehren sich um. Der Rückstand nimmt nicht mehr zu schnell, sondern langsamer als das

nicht erhitzte Vergleichspräparat ab. Abbild. 4 zeigt diese Ergebnisse. In der Kurve A sehen wir den Aktivitätsverlauf des Glührückstandes, wenn im offenen Schälchen direkt geglüht wurde: „Oxydkurve“. Die Kurve B gibt den Verlauf für das mit Königswasser behandelte und dann erhitzte Präparat: „Chloridkurve“; letztere gibt fast den reinen 59-Min.-Eka-Os-Abfall und zeigt an, daß das Eka-Rhenium unter den genannten Bedingungen flüchtig war. Die Kurve A zeigt die leichtere Flüchtigkeit des Eka-Os (59 Min.) gegenüber dem Eka-Re, wenn diese Trans-Urane als irgendwelche Oxyde vorlagen.

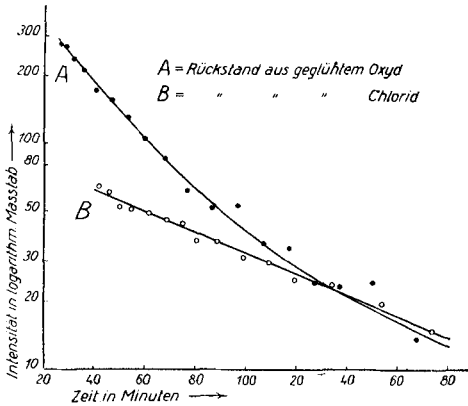


Abbildung 4. Verschiedene Flüchtigkeit des Eka-Rheniums und Eka-Osmiums unter verschiedenen Bedingungen: Messung der Rückstände.

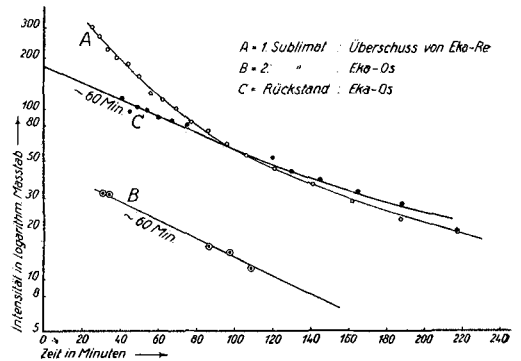


Abbildung 5. Verschiedene Flüchtigkeit des Eka-Rheniums und Eka-Osmiums. Messung der Sublimat.

In weiteren Versuchen wurden auch die beim Glühen entweichenden Sublimat aufgefangen und direkt mit dem Rückstand verglichen. Hierzu wurde der Tiegel mit dem Platin-Osmium-Niederschlag nach dem Abbrauchen mit Königswasser derartig in eine dicke Asbestscheibe geklemmt, daß man den Boden des Tiegels stark erhitzen konnte, ohne daß der obere Rand allzuheiß wurde. Der obere Tiegelrand wurde mit einer Aluminiumfolie bedeckt, auf der als Kühlung ein mit Wasser gefülltes Al-Schälchen stand. Nunmehr wurde kurz am Gebläse geglüht und die Al-Folie mit dem ersten Sublimat zur Messung gebracht, dann wurde eine zweite Folie aufgelegt und stärker und länger als vorher geglüht. Die beiden Sublimat und der Rückstand wurden dann alle drei gemessen. Die Ergebnisse zeigt Abbild. 5. Die steile Abnahme des ersten Sublimats — Kurve A — beweist die leichte Flüchtigkeit des Eka-Re (16 Min.) als „Chlorid“. Das zweite Sublimat — Kurve B — ist fast zehnmal schwächer und zeigt die ungefähr geradlinige Abnahme des Eka-Os (59 Min.); der noch erheblich aktive Rückstand — Kurve C — zeigt ebenfalls die Abnahme des Eka-Os. Letzteres ist also unter den obigen Arbeitsbedingungen wesentlich schwerer flüchtig als das Eka-Re.

Zusammenfassend ist hier also zu sagen. Man kann das Eka-Re und das Eka-Os durch ihre verschiedene Flüchtigkeit weitgehend voneinander trennen. Liegen „Oxyde“ vor, dann ist das Eka-Os flüchtiger als das Eka-Rhenium,

liegen „Chloride“ vor, dann ist das Eka-Rhenium flüchtiger als das Eka-Osmium.

- 6) Geringere Fällbarkeit des Eka-Re gegenüber Eka-Os mit Schwefelwasserstoff aus starker Salzsäure.

Werden die Trans-Urane mittels H_2S aus 2-n. HCl in geeigneter Weise gefällt, dann fallen alle Trans-Urane zum weitaus größten Teile, bei hinreichend langem Einleiten des H_2S praktisch quantitativ, aus. Bei steigender HCl-Konzentration wird die Fällung weniger vollständig. Liegt ein Gemisch von Eka-Re und Eka-Os vor, dann verschiebt sich dabei die Fällbarkeit zu Gunsten des Eka-Os. Es bleibt mehr Eka-Re in Lösung. Abbild. 6 läßt dies deutlich erkennen.

Durch eine Re-Fällung aus 10-n. Salzsäure mittels H_2S erhält man dadurch eine zwar nicht quantitative, aber doch erhebliche Trennung der beiden Elemente. (Wegen der anderen homologen Platinmetalle siehe weiter unten.)

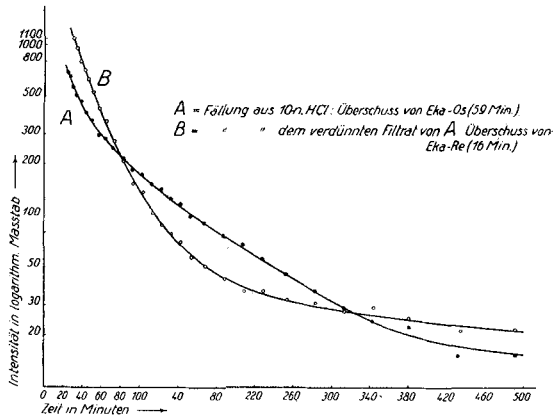


Abbildung 6. Teilweise Trennung des Eka-Rheniums vom Eka-Osmium durch H_2S aus 10-n. Salzsäure.

IV) Unterscheidung der homologen Platinmetalle voneinander.

- 1) Trennung des Eka-Osmiums ($Z = 94$) vom Eka-Iridium ($Z = 95$).

Hier sind die Untersuchungsmöglichkeiten sehr verwickelt, und es ist nicht ganz leicht, zu klaren Aussagen zu kommen. Die Vertreter des Elements 94 sind der 59-Min.-Körper und der infolge seiner langsamen β -Strahlen nur wenig wirksame 5.7-Stdn.-Körper (Ztschr. Physik, 1. c.); der Vertreter des Eka-Iridiums ist der aus demselben Grund sehr schwach wirksame 66-Stdn.-Körper, der aber seinerseits das kürzerlebige Eka-Platin von 2.5 Stdn. Halbwertszeit enthält oder, falls es abgetrennt war, wieder nachbildet. Man hat es bei den Versuchen also nicht nur mit zwei, sondern mit drei verschiedenen Elementen zu tun, wobei das eine noch in zwei Isotopen vorliegt (59-Min.- und 5.7-Stdn.-Körper).

Einige, schon für die Trennung des Eka-Rheniums von dem Eka-Osmium verwendete Methoden gaben aber auch hier einwandfreie Ergebnisse bezüglich der verschiedenen chemischen Eigenschaften von Eka-Os und Eka-Ir. Es handelt sich um das Verhalten der Trans-Urane gegenüber metallischem Wismut, um die Natronlaugefällung des bestrahlten Urans und um die Fällbarkeit aus Salzsäure.

a) Teilweise Trennung des Eka-Iridiums von dem Eka-Osmium durch sich ausscheidendes metallisches Wismut. Es wurde hier genau so verfahren, wie es oben in Kapitel III, 2, beschrieben ist.

Um auch die langlebigen Körper zu erhalten, wurden für diese Versuche 10 g Uran etwa 10 Stdn. bestrahlt. Nach dieser Zeit waren aus der großen Uranmenge schon leicht nachweisbare Mengen auch des 66-Stdn.-Körpers entstanden.

In Abbild. 7 gibt Kurve A den Aktivitätsverlauf des reduzierten Wismuts, Kurve B den Verlauf der Schwefelwasserstoff-Fällung aus dem Filtrat des Wismut-Niederschlages. Die Messungen wurden einige Tage fortlaufend

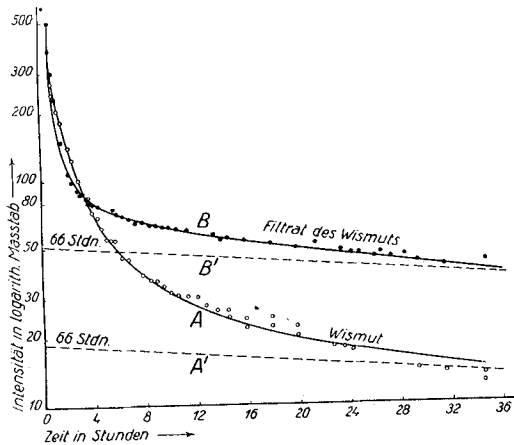


Abbildung 7. Teilweise Trennung des Eka-Iridiums vom Eka-Osmium durch Wismut.

durchgeführt. Ganz entsprechend Abbild. 2 sehen wir anfangs eine viel schnellere Abnahme der Kurve B gegenüber A; das Eka-Re (16 Min.) befindet sich zum weitaus größten Teil im Filtrat der Wismut-Fällung; das Eka-Os ist fast quantitativ beim Wismut. Nach knapp 3 Stdn. wird B viel flacher als A. Das schnell zerfallende Eka-Re ist verschwunden; aus ihm entstanden ist der 5.7-Stdn.-Körper. Die Neigung der Kurve A ist zu dieser Zeit noch steiler, weil das Eka-Os-59-Min. neben dem während der 10-

stdg. Bestrahlung entstandenen Eka-Os-5.7-Stdn. noch in erheblicher Menge vorhanden ist. Nach etwa 10 Stdn. ist nur noch der 5.7-Stdn.-Körper (Eka-Os) und der 66-Stdn.-Körper (Eka-Ir) (mit seinem Zerfallsprodukt von 2.5 Stdn. Halbwertszeit) übrig. Allmählich gehen also beide Kurven in den geradlinigen Abfall des 66-Stdn.-Körpers über (gestrichelte Linien A' und B'). In dem Filtrat des Eka-Osmiums vom Eka-Iridium (Kurve B) ist aber 2.7-mal mehr von ihm enthalten als bei dem Wismut selbst (Kurve A).

Durch das ausfallende Wismut ist unter den gewählten Arbeitsbedingungen vom Eka-Iridium also nur wenig mehr als ein Drittel niedergeschlagen worden, zwei Drittel blieben in Lösung. Die bei der Reduktion anwesenden Eka-Osmium-Isotope sind dagegen fast quantitativ ausgefallen. Wir haben hier also zwar keine quantitative, aber doch recht befriedigende Trennung des Eka-Osmiums vom Eka-Iridium.

b) Teilweise Trennung des Eka-Iridiums vom Eka-Osmium durch Fällung des bestrahlten Urans mittels Natronlauge: In Kapitel III, 4, wurde gezeigt, daß sich das Eka-Rhenium vom Eka-Osmium durch eine Natronlaugefällung des bestrahlten Urans insofern ganz gut trennen läßt, als das Eka-Osmium von der Natronlauge praktisch quantitativ gefällt wird, während ungefähr 30% des Eka-Rheniums — je nach der Menge des Uran-Niederschlags auch etwas mehr oder etwas weniger — im Filtrat bleiben und sich dann aus diesem abscheiden lassen.

Entsprechende Trennungsversuche wurden auch mit länger bestrahlten Uranpräparaten durchgeführt, bei denen sich also außer Eka-Re und Eka-Os

auch das Eka-Iridium (66 Stdn.) befand. In allen Fällen zeigte es sich, daß ein erheblicher Teil des 66-Stdn.-Körpers in das Filtrat ging. Bei Verwendung von viel Uran wurde der größere Teil allerdings von dem Natriumuranat mitgerissen und fand sich daher beim Eka-Osmium. Die Menge des in den Natronlauge-Niederschlag gehenden Eka-Iridiums hängt naturgemäß in gewissen Grenzen von der Menge des Niederschlags ab.

Quantitative Angaben sind wegen des zu dem 66-Stdn.-Körper gehörigen, sich aber anders verhaltenden Eka-Platins (2.5 Stdn.) nicht leicht zu machen. Sicher ist aber eine teilweise Trennung des Eka-Iridiums von Eka-Osmium durch Natronlauge zu erzielen.

c) Geringere Fällbarkeit des Eka-Iridiums durch Schwefelwasserstoff aus 10-n. HCl: Um hier zu einigermaßen übersichtlichen Ergebnissen zu gelangen, wurde folgendermaßen verfahren. 10 g Uran wurden unter möglichst günstigen Umständen 60 Min. lang bestrahlt. Dann wurde die übliche Schwefelwasserstoff-Fällung aus 2-n. HCl gemacht, der Platinsulfid-Niederschlag gelöst und 150 Min. stehen gelassen, um das Eka-Re (16 Min.) völlig zerfallen zu lassen. Die Lösung des Platins in 10-n. HCl wurde dann nach Zugabe von Perrhenat mit H_2S in der Kälte behandelt, wobei Rhenium und ein Teil des Platins ausfielen. Im Filtrat wurde nach dem Verdünnen auf 2-n. HCl der Rest des Platins in der Siedehitze gefällt. Die mit den beiden Niederschlägen aufgenommenen Aktivitätskurven zeigten, daß das von der Bestrahlung noch übrige Eka-Os von 59 Min. Halbwertszeit fast quantitativ in dem aus der starken Säure erhaltenen Niederschlage war, während in dem Niederschlag aus der schwächeren Säure kein 59-Min.-Körper nachweisbar war. Der Aktivitätsverlauf im ganzen ist etwas verwickelt, weil ja trotz der Abwesenheit des Eka-Rheniums vier verschiedene Atomarten anwesend sind. Aber allmählich geht die Aktivität beider Niederschläge in den reinen 66-Stdn.-Abfall des Eka-Iridiums über; das Eka-Iridium war zwischen den beiden Niederschlägen zu etwa gleichen Teilen verteilt. Durch die fast 10-n. Salzsäure wird also bei der Schwefelwasserstoff-Fällung zweifellos eine merkliche Trennung des Eka-Iridiums vom Eka-Osmium erreicht: Das Eka-Os wird in der starken Säure besser gefällt als das Eka-Ir.

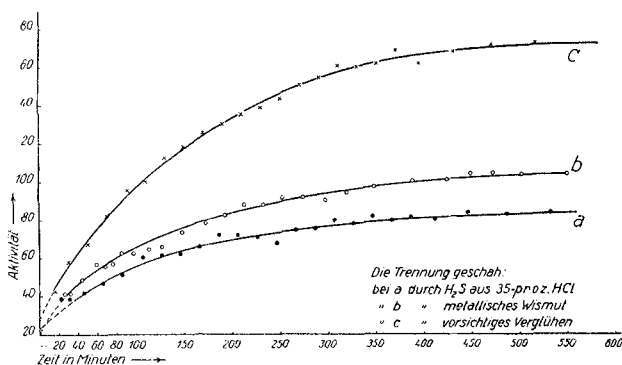
2) Trennung des Eka-Platins ($Z = 96$) von den übrigen homologen Platinmetallen.

Während die Versuche zur Trennung des Eka-Osmiums vom Eka-Iridium aus den im vorigen Abschnitt dargelegten Gründen in ihren Ergebnissen nicht leicht klar zu überblicken sind, läßt sich das Eka-Platin (2.5 Stdn. Halbwertszeit), vor allem von seiner langlebigen Muttersubstanz, dem 66-Stdn.-Körper (Eka-Iridium) auf die verschiedenste Weise abtrennen. Zugleich ergeben sich dabei auch Unterschiede zu dem Eka-Osmium, so daß an der chemischen Verschiedenheit des 2.5-Stdn.-Körpers von den bisher besprochenen Platinhomologen nicht zu zweifeln ist. Trennt man aus einem über Tage oder Wochen bestrahlten Uran die Trans-Urane mittels Schwefelwasserstoffs ab und läßt sie einen Tag oder einige Tage stehen, dann sind nur noch der 66-Stdn.-Körper ($Z = 95$) und sein Zerfallsprodukt, das Eka-Platin (2.5 Stdn.) vorhanden. Trennungen zwischen diesen beiden Substanzen sind daher unmittelbar und ohne jede Komplikation aus den Aktivitätskurven zu erkennen. Erleichtert wird der Nachweis einer Trennung durch die Tatsache, daß der 66-Stdn.-Körper, also das Eka-Iridium, im Vergleich zu seinem Umwandlungs-

produkt, dem 2.5-Stdn.-Eka-Platin, sich in der Zählapparatur nur sehr schwach bemerkbar macht. Ein vom 2.5-Stdn.-Körper völlig freier 66-Stdn.-Körper verhält sich fast wie eine strahlenlose Substanz; die Nachbildung des 2.5-Stdn.-Körpers bedingt daher eine sehr starke Aktivitätszunahme (genauerer hierüber siehe Ztschr. Physik 1. c.).

Wir wollen hier in aller Kürze sechs verschiedene Methoden besprechen, nach denen eine Trennung des Eka-Platins vom Eka-Iridium gelungen ist. Verwendet wurde immer das nur aus zwei Komponenten bestehende Gemisch dieser beiden Elemente; die Eka-Re und die Eka-Osmium-Isotope waren bereits zerfallen.

a) Geringere Fällbarkeit des Eka-Platins durch Schwefelwasserstoff aus 10-n. HCl: Verfahren wurde hier, wie schon oben bei der Trennung des Eka-Rheniums vom Eka-Osmium beschrieben wurde. Die Kurve a der Abbild. 8 gibt die Aktivitätszunahme des aus etwa 10-n. Salzsäure gefällten Rheniumsulfids. Die Zunahme von 23 auf 84 Teilchen je Minute beweist, daß das Eka-Platin sicher zu mehr als 75% im Filtrat der Sulfidfällung geblieben ist.



Abbild. 8. Verschiedene Trennungsarten für Eka-Platin von Eka-Iridium.

Die geringere Fällbarkeit des Eka-Platins aus starker Salzsäure läßt sich auch dadurch erkennen, daß schon bei Verwendung von 2-n. HCl die Schwefelwasserstoff-Fällung nicht ganz quantitativ ist. Während z. B. Gemische von Eka-Re und Eka-Os aus dieser Säurekonzentration mittels Platins aus siedender Lösung quantitativ gefällt werden, finden sich bei einem Gemisch von Eka-Iridium und Eka-Platin zwar kleine, aber sicher nachweisbare Aktivitäten des Eka-Platins im Filtrat des H_2S -Niederschlags.

Die Reihenfolge der Fällbarkeit mittels H_2S aus sehr starker Salzsäure ist für die Trans-Urane also folgende: Eka-Os > Eka-Re \geq Eka-Ir > Eka-Pt.

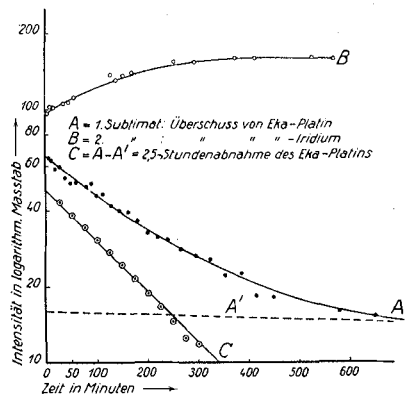
b) Geringere Abscheidung des Eka-Platins bei der Wismut-Reduktion mittels alkalischer Zinnchlorür-Lösung: Die Arbeitsweise bei diesem Verfahren ist ebenfalls schon weiter oben angegeben. Die Kurve b der Abbild. 8 steigt von 20 auf 104 Teilchen je Minute. Die Trennung ist also hier noch wirksamer als bei der Fällung durch Schwefelwasserstoff.

c) Leichtere Flüchtigkeit des Eka-Platins gegenüber Eka-Iridium: Die leichtere Flüchtigkeit des 2.5-Stdn.-Körpers gegenüber dem

66-Stdn.-Körper wurde auf verschiedene Art bewiesen. Ein aus 10-n. Salzsäure mittels H_2S gefälltes Gemisch von Platinsulfid und Rheniumsulfid, das, wie die Kurve a der Abbild. 8 gezeigt hat, schon einen Überschuß an Eka-Iridium enthält, wurde mit seinem Filter vorsichtig im offenen Tiegel vollständig verascht. Die Aktivität des zurückbleibenden Platins wurde gemessen. Die Kurve c der Abbild. 8 zeigt das Ergebnis. Die Aktivität steigt durch die Nachbildung des 2.5-Stdn.-Körpers von ungefähr 28 Teilchen in der Min. auf über 170 an. Zu der schon durch die Fällung aus der starken Salzsäure bedingten Trennung kommt noch eine erhebliche weitere Trennung hinzu: Fast das gesamte Eka-Platin wurde bei dem vorsichtigen Veraschen flüchtig; fast reines Eka-Iridium blieb zurück.

Aber auch das Eka-Iridium ist unter diesen Bedingungen zu einem gewissen Betrage flüchtig. Dies beweist der folgende Versuch. Aus einem sehr lange bestrahlten Uran wurden die Trans-Urane mittels H_2S und Platin gefällt. Das Platinsulfid wurde in Königswasser gelöst und mit H_2S umgefällt, um die letzten Spuren des vielen im Uran nachgebildeten Uran X zu entfernen. Das Präparat wurde vorsichtig verascht und dann bis zum nächsten Tage stehen gelassen; nach dieser Zeit lag also nur noch der reine 66-Stdn.-Körper (Eka-Ir) mit seinem Zerfallsprodukt (Eka-Pt) von 2.5 Stdn. Halbwertszeit im Gleichgewicht vor.

In der schon im Kapitel III, 5, beschriebenen Weise wurde nun das beim Erhitzen fortgehende Sublimat aufgefangen und gemessen. Die erste Sublimation wurde 2.5 Min. lang am Bunsenbrenner vorgenommen; eine zweite Sublimation geschah durch 2.5-Min. langes starkes Glühen am Gebläse. Abbild. 9 bringt die Meßergebnisse. Das erste Sublimat, Kurve A, zeigt durch seine schnelle Abnahme einen erheblichen Überschuß des Eka-Platins (2.5Stdn.); das zweite Sublimat, Kurve B, nimmt mehrere Stundenlang zu, weil das vorher fortsublimierte Eka-Platin aus dem beim zweiten Sublimat befindlichen Eka-Iridium nachgebildet wird. Wir haben hier also einen klaren Beweis für die leichtere Flüchtigkeit des Eka-Platins einerseits, andererseits aber auch für die erhebliche Flüchtigkeit des Eka-Iridiums beim Glühen. Die Kurve C der Abbild. 9 zeigt die logarithmische Abnahme des 2.5-Stdn.-Körpers, also des Eka-Platins, nachdem die geringe Aktivität A' des im ersten Sublimat vorhandenen 66-Stdn.-Körpers abgezogen ist.



Abbild. 9. Leichtere Flüchtigkeit des Eka-Platins gegenüber Eka-Iridium. Messung der Sublimat.

d) Geringere Adsorption des Eka-Platins an Ammoniumpyrouranat: In Kapitel IV, 1, b, wurde nachgewiesen, daß das Eka-Iridium bei der Natronlaugefällung teilweise ins Filtrat geht, während das Eka-Osmium völlig ausgefällt wird. Derselbe Versuch wurde nun mit einem Gemisch des 66-Stdn.- und 2.5-Stdn.-Körpers gemacht. Es zeigte sich, daß das Eka-Platin, der 2.5-Stdn.-Körper, noch beträchtlich weniger von dem Uranat mitgerissen wurde als der 66-Stdn.-Körper. Das Filtrat enthielt

deshalb zunächst einen deutlichen Überschuß des Eka-Platins, was sich an seiner schnelleren Abnahme zu erkennen gab. Nach etwa 10 Stdn. ging der Abfall dann in den des 66-Stdn.-Körpers über.

Nachdem nun alle Trans-Urane auf ihre Fällbarkeit mit Ammoniumpyrouranat geprüft worden sind, kann man folgende Reihenfolge der Fällbarkeit angeben:

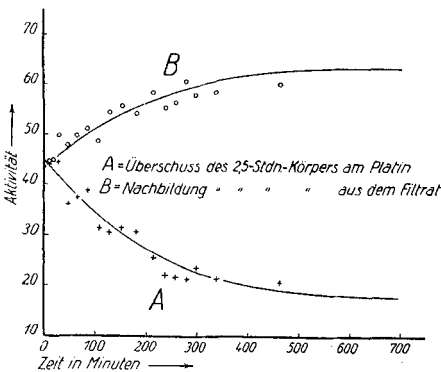


Hier wie bei der Fällung mit starker Salzsäure ist die Fällbarkeit für das Eka-Osmium am größten, Eka-Ir und Eka-Re kommen darnach und scheinen sich nicht sehr voneinander zu unterscheiden, das Eka-Platin wird dagegen viel weniger stark gefällt oder adsorbiert.

e) Abscheidung des Eka-Platins an Platinammoniumchlorid: Platinammoniumchlorid und Iridiumammoniumchlorid lassen sich bekanntlich als verhältnismäßig schwerlösliche Niederschläge in gut krystallisierter Form abscheiden; sie bilden Mischkristalle miteinander. Es wurde geprüft, wie sich die höheren Homologe, das Eka-Iridium und Eka-Platin bei dieser Fällung verhalten. Ein Gemisch des 66-Stdn.- und 2.5-Stdn.-Körpers wurde aus verdünnt salzsaurer Platinchlorid-Lösung mit Chlorammonium gefällt. Der 2.5-Stdn.-Körper, also das Eka-Platin, befand sich zu einem, allerdings nur recht geringen Teil, in dem Niederschlag. In einem anderen Versuch wurde auch eine kleine Menge des Eka-Iridiums mit ausgefällt, aber das Eka-Platin war in erheblichem Überschuß ausgefallen. Vor allem das Eka-Platin scheint also, wenn auch mit geringer Ausbeute, mischkristallartig mit dem Platin in den Platinsalmiak-Niederschlag eingebaut zu werden.

f) Trennung des Eka-Platins von Eka-Iridium durch Abscheidung an Platin: Schließlich sei noch die elektrochemische Abscheidung des Eka-Iridiums und Eka-Platins an einem blanken Platinblech erwähnt. In Kapitel III, 1,

wurde schon gezeigt, daß aus einem Gemisch von Eka-Rhenium und Eka-Osmium sich nur das Eka-Osmium an Edelmetallen abscheidet, während das Eka-Rhenium, ganz wie zu erwarten, in Lösung bleibt. Verwendet man zu diesem Versuch ein Gemisch von Eka-Iridium und Eka-Platin, dann scheiden sich beide Edelmetalle an dem Platin ab, und zwar, im Vergleich zur Anzahl der vorhandenen Atome, das Eka-Platin im Überschuß. (Von einer gleichen Anzahl Atomen Eka-Iridium und Eka-Platin sendet



Abbild. 10. Elektrochemische Trennung des Eka-Platins von Eka-Iridium.

das kürzerlebige Eka-Platin in der Zeiteinheit eine größere Anzahl von Strahlen aus als das stabilere Eka-Iridium.)

In Abbild. 10 gibt die Kurve A den Aktivitätsverlauf eines Platinbleches, das 10 Min. in die heiße Lösung der beiden Trans-Urane bei Anwesenheit kleiner Mengen von Pb, Tl, Bi und Zr eingetaucht war. Die Kurve B gibt

die Aktivität des aus der Lösung nach Entfernen des Platinbleches ausgefälltten H_2S -Niederschlages.

Zum Schluß dieses Kapitels müssen wir darauf hinweisen, daß trotz der vielen Versuche, die mit den Platinhomologen angestellt worden sind, noch nicht alle Beobachtungen restlos aufgeklärt werden konnten. So scheint z. B. die elektrochemische Abscheidung des Eka-Osmiums besser vor sich zu gehen, wenn das bestrahlte Uran zunächst in starker Säure gelöst wurde und dann erst auf die zur Abscheidung verwendete 3-proz. Salzsäure verdünnt wird. Andererseits scheint das Auflösen des Eka-Platins und auch des Eka-Iridiums in 10-n. Salzsäure, aus der sie mit H_2S nur teilweise gefällt werden, ihre nachherige Fällbarkeit aus 2-n. HCl zurückzudrängen. Irgendwelche Komplexbildungen oder sich ändernde Wertigkeitsstufen können hier wie in anderen Fällen eine Rolle spielen, die im einzelnen noch nicht erkannt worden sind.

Im allgemeinen verhalten sich aber die Trans-Urane, und zwar sowohl das Eka-Rhenium wie die homologen Platinmetalle in chemischer Beziehung so, daß man einen Zweifel an ihrer Stellung im periodischen System wohl nicht mehr haben kann. Vor allem steht ihre chemische Verschiedenheit von allen bisher bekannten Elementen außerhalb jeder Diskussion.

V) Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen den Trans-Uranen und ihren niedrigeren Homologen: dem Rhenium und den Platinmetallen.

Ohne irgendwelchen Anspruch auf Vollständigkeit geben wir hier eine gedrängte Zusammenfassung über die bisher festgestellten chemischen Eigenschaften der neuen, künstlichen Radioelemente im Vergleich zu ihren niedrigeren Homologen.

Dabei muß aber daran erinnert werden, daß die künstlichen Eka-Elemente in unendlich geringer Menge nachweisbar sind. Werden also positive Befunde im Gegensatz zu den niedrigen Homologen gefunden, dann kann dies auch an der leichteren Nachweisbarkeit der Eka-Elemente liegen.

1) Eka-Rhenium und Rhenium.

Ähnlichkeiten: a) Keine elektrochemische Abscheidung an Edelmetallen aus saurer Lösung. b) Keine Abscheidung an sich ausscheidendem metallischen Wismut in alkalischer Lösung. c) Quantitative Fällbarkeit mit Schwefelwasserstoff aus Salzsäure mittlerer Konzentration, geringere Fällbarkeit aus sehr starker Säure. d) Bildung von Mischkrystallen bei der Fällung des Rheniums mit Nitron. e) Flüchtigkeit als Chlorid und Oxyd bei höherer Temperatur. Unterschiede: Keine Flüchtigkeit des Eka-Rheniums aus schwefelsaurer Lösung in einem Chlorwasserstoff-Strom.

2) Eka-Osmium und Osmium.

Ähnlichkeiten: a) Abscheidung an sich ausscheidendem metallischen Wismut. b) Quantitative Fällbarkeit mit Schwefelwasserstoff, auch aus sehr starker Salzsäure. c) Quantitative Fällbarkeit mit Natronlauge bei Gegenwart von Uranylalzen. d) Flüchtigkeit als Oxyd bei höheren Temperaturen. Unterschiede: a) Keine Flüchtigkeit des Eka-Osmiums bei der Destillation mit Salpetersäure. b) Elektrochemische Abscheidung des Eka-Osmiums aus saurer Lösung auf Platin.

3) Eka-Iridium und Iridium.

Ähnlichkeiten: a) Abscheidung an sich ausscheidendem metallischen Wismut. b) Praktisch vollständige Fällbarkeit mit Schwefelwasserstoff aus Salzsäure nicht zu

hoher Konzentration. Unterschiede: a) Erhebliche Flüchtigkeit des Eka-Iridiums beim Glühen. b) Elektrochemische Abscheidung des Eka-Iridiums aus saurer Lösung auf Platin. c) Keine oder nur sehr geringe Mischkrystallbildung des Eka-Iridiums mit Ammoniumplatinchlorid. d) Teilweise Löslichkeit des Eka-Iridiums bei der Fällung mit Natronlauge.

4) Eka-Platin und Platin.

Ähnlichkeiten: a) Erhebliche Löslichkeit bei der Fällung mit Natronlauge. b) Mischkrystallbildung bei der Fällung des Platins als Ammoniumplatinchlorid. c) Gute Fällbarkeit mit Schwefelwasserstoff nur aus nicht zu starker Salzsäure. Unterschiede: a) Erhebliche Flüchtigkeit des Eka-Platins schon beim schwachen Glühen. b) Elektrochemische Abscheidung des Eka-Platins auf Platin in saurer Lösung.

241. Josef Unterzaucher und Karl Bürger: Über die mikroanalytische Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 26. Mai 1937.)

Infolge der Veröffentlichung von J. Lindner und W. Wirth über die maßanalytische Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen¹⁾ sehen wir uns veranlaßt, in Form einer vorläufigen Mitteilung von der Bearbeitung obgenannten Themas Kenntnis zu geben.

Die Methode hat ebenso wie die von den vorgenannten Verfassern angegebene, die katalytische Hydrierung des Sauerstoffs zu Wasser nach dem Prinzip von H. Ter Meulen mit Nickel als Katalysator zur Grundlage.

Die Hydrierungsapparatur stimmt mit der von J. Lindner und W. Wirth im wesentlichen überein, so daß wir von ihrer eingehenden Beschreibung vorläufig absehen. Als Katalysator dient Nickel-Thoriumoxyd im Verhältnis 10:1, das auf einen inerten Träger aufgeschlämmt ist und im Überschuß den Rohrquerschnitt erfüllt. Das gebildete Wasser wird in einem mit einem geeigneten Absorptionsmittel gefüllten Röhrchen aufgefangen und gewogen. Zum Abbau der zu analysierenden Substanz wird platinierter Quarz bei 1000⁰ benützt, während die Hydrierungstemperatur 300⁰ beträgt. Die Heizung erfolgt durch elektrische Öfen. Zur Regelung der Stromgeschwindigkeit und des Druckes wird der von A. Friedrich²⁾ angegebene Druckregler benützt.

Die Methode lieferte bisher bei Einwaagen von 3—5 mg befriedigende Ergebnisse:

| | | | | | |
|-------|----------------------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| z. B. | Tristearin | ber. O ₂ | 10.78 | gef. O ₂ | 10.65 |
| | Saccharose | „ „ | 51.44 | „ „ | 51.18 |
| | Benzoesäure | „ „ | 26.22 | „ „ | 26.56 |
| | Bernsteinsäure | „ „ | 54.20 | „ „ | 53.96 |
| | Resorcin | „ „ | 29.08 | „ „ | 29.29 |
| | Chinalizarin | „ „ | 35.29 | „ „ | 35.46 |

Die Versuche sind zur Zeit noch nicht abgeschlossen. Weitere Mitteilungen folgen.

¹⁾ B. 70, 1025 [1937].

²⁾ Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 23.