

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

71. Jahrg. Nr. 1. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1–204 — 5. Januar.

1. Fritz Straßmann und Ernst Walling: Die Abscheidung des reinen Strontium-Isotops 87 aus einem alten rubidiumhaltigen Lepidolith und die Halbwertszeit des Rubidiums.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteil., Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 29. November 1937.)

In einer kurzen Mitteilung von O. Hahn, F. Strassmann und E. Walling¹⁾ wurde über die Isolierung wägbarer Mengen des Strontium-Isotops 87 als Umwandlungsprodukt des radioaktiven Rubidiums aus einem canadischen Glimmer berichtet. Die Reinheit des Präparats wurde von J. Mattauch²⁾ in einem neuen Massenspektrographen von großem Auflösungsvermögen festgestellt. Das Präparat besteht danach zu rund 99.7% aus der reinen Atomart ⁸⁷Sr. Auch durch die Untersuchung der Feinstruktur bestimmter Strontiumlinien konnte die große Reinheit des Präparates bestätigt werden³⁾. Diese Reinheit ist dem glücklichen Umstand zu verdanken, daß der Glimmer zur Zeit seiner Bildung nur außerordentlich wenig Erdalkalimetalle enthielt, so daß das in dem Mineral im Laufe der Jahrmillionen gebildete Strontium 87 nicht mit gewöhnlichem Strontium vermischt ist.

Mit dem Nachweis, daß es sich um Strontium 87 handelt, ist die Frage nach dem Ursprung der Rubidium-Aktivität auf dem direktesten experimentellen Wege dahingehend geklärt worden, daß von den zwei bekannten Rubidium-Isotopen 85 und 87 das schwerere durch eine β -Umwandlung in das Strontium 87 übergeht⁴⁾.

Der Besitz wägbarer Mengen eines reinen Isotops, das sonst nur im Mischelement vorkommt, und die Kenntnis des Trägers der Aktivität des Rubidiums ist für die Behandlung verschiedener physikalischer Probleme von Bedeutung²⁾³⁾. Auch erscheint es möglich, die bisher nur mit der Blei- und Helium-Methode durchgeführten Altersbestimmungen von Mineralien mit Hilfe der Bestimmung radiogenen Strontiums zu erweitern⁵⁾. Insbesondere

1) Naturwiss. **25**, 189 [1937].

2) Naturwiss. **25**, 189 [1937].

3) H. Kopfermann u. M. Heyden, Ztschr. Physik, im Druck.

4) Dieser Beweis ist in der Zwischenzeit auch auf ganz anderem Wege erbracht worden; W. R. Smythe u. A. Hemmendinger, Physic. Rev. **51**, 1052 [1937].

5) O. Hahn u. E. Walling, Ztschr. anorgan. allgem. Chem., erscheint demnächst.

konnten wir an Hand des bekannten Alters des verarbeiteten Glimmers und seines Rubidium- und Strontiumgehalts die Halbwertszeit des Rubidiums genauer als bisher berechnen und damit eine Entscheidung über diese Konstante herbeiführen.

Aus diesen Gründen erscheint es erwünscht, eine eingehendere Beschreibung zu geben, sowohl von unserer Darstellungsweise, als auch von einem vereinfachten Wege, dessen Brauchbarkeit sich im Laufe der Arbeit erwiesen hat. Die Gewinnung des Strontiums läßt sich danach ohne allzu großen Zeitaufwand überall da durchführen, wo derartige Bestimmungen von Interesse sind.

Für die Verarbeitung lag ein etwa 1 kg schweres Stück eines rubidiumhaltigen Lepidoliths von der „Silver Leaf Mine“ in Manitoba (Canada) vor, das uns von Prof. Hahn überlassen wurde, der es durch Vermittlung von Prof. Papish (Cornell-University) liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt bekommen hatte. Eine zum Zwecke der Orientierung ausgeführte analytische Untersuchung ergab außer den zu erwartenden großen Mengen der Oxyde von Silicium, Aluminium und Kalium nicht unbeträchtliche Mengen von Fluor, Lithium, Mangan, Natrium und Cäsium neben 2—3% Rubidium und je einigen Hundertstel bis Tausendstel Prozent Erdalkalien. Eine Überschlagsrechnung zeigte, daß unter diesen Umständen die Aussicht, ein durch radioaktive Umwandlung gebildetes Strontium nachweisen zu können, Erfolg versprach. Bei einem geschätzten Alter des Minerals von 10^9 Jahren und einer Halbwertszeit des Rubidiums von 4.3×10^{11} Jahren⁶⁾ konnte in der gesamten Probe ein Gehalt von etwa 40 mg des radiogenen Strontiums erwartet werden. Das ist eine Menge, die bei dem geringen Strontiumgehalt des Minerals eine deutliche Verschiebung des Isotopenverhältnisses bewirken mußte, ganz gleich, ob die Rubidiumaktivität einem der bekannten Isotope 85 oder 87, oder aber einem noch unbekanntem Isotop zuzuschreiben war (ausgenommen den Fall eines ^{88}Rb). Unter allen Umständen war selbstverständlich ein Einbringen von Erdalkalien aus Reagenzien und Gefäßmaterial in die Glimmerprobe im Gang der Verarbeitung zu vermeiden und bei der Wahl der Arbeitsmethoden mußte den Verfahren der Vorzug gegeben werden, die den geringsten Verbrauch an festen und flüssigen Reagenzien erforderten.

Einige Versuche zeigten, daß eine Destillation im Chlor-Strom einen ungewöhnlich großen Zeitaufwand erfordert hätte, da zur Vermeidung des Verlustes von Erdalkalichloriden die Temperatur verhältnismäßig niedrig hätte gehalten werden müssen. Daher wurde wie folgt gearbeitet. Der Lepidolith wurde in einem Stahlmörser so lange zerstoßen, bis auf einem Sieb von 1600 Maschen/qcm keinerlei Rückstand mehr blieb. Bei dieser Korngröße gelang der weiter unten beschriebene Aufschluß vollständig. Dann wurde der Glimmer mit Natriumcarbonat (1 : 1) aufgeschlossen in der vom Bureau of Standards vorgeschlagenen Form des Sinteraufschlusses bei 700° bis 800°. Vorversuche ergaben, daß unter den weiter unten beschriebenen Bedingungen eine Temperatur von 700° völlig ausreichte. Die gesinterte Masse sollte mit Salzsäure zersetzt werden und nach Abscheidung der Kieselsäure sollten Aluminium und die Alkalien mit gasförmigem Chlorwasserstoff als Chloride gefällt werden. Die abgeschiedene Kieselsäure sollte mit Fluß-

⁶⁾ W. Mühlhoff, Ann. Physik [5] 7, 205 [1930].

säure verflüchtigt und der Rückstand ebenfalls auf Erdalkalien verarbeitet werden. Dementsprechend wurden zunächst die einzelnen Reagenzien (Na_2CO_3 , H_2O , HCl , HF) sorgfältig auf ihren Gehalt an Strontium geprüft. Es konnte kein Strontium nachgewiesen werden. Der sorgfältig gepulverte Glimmer wurde in einer großen Reibschale mit der gleichen Gewichtsmenge Soda innigst verrieben, bis die Mischung eine einheitliche Farbe zeigte. Das so vorbereitete Aufschlußgemisch wurde in Anteilen von 200—300 g in einem elektrischen Ofen mit heizbarer Bodenplatte, 8.5 cm lichter Weite und 15 cm Höhe bei 700° 2 Stdn. erhitzt. Die Temperatur wurde während der Erhitzung mit einem Pt-Pt-Rh-Thermoelement kontrolliert. Zu hohe Temperaturen sind zu vermeiden, da sonst leicht glasige Schmelzprodukte entstehen können, die sich durch HCl nur noch schwer zerlegen lassen. Da für den Aufschluß Pt-Gefäße geeigneter Form und Größe nicht zur Verfügung standen, wurde in einem bedeckten Gußstahlriegel (6 cm ϕ , 9 cm hoch, 1 cm Wandstärke und Vorrichtung zum Herausheben aus dem Ofen) aufgeschlossen. Das Sintergut wurde zwar auf diese Weise stark durch Fe verunreinigt, doch stört der starke Fe-Gehalt den weiteren Gang der Verarbeitung nur wenig. Das Aufschlußgemisch wurde mit einem Pistill in dem Tiegel möglichst fest zusammengedrückt und der Tiegel bis nahezu zum Rande gefüllt. Nach 2-stdg. Erhitzen auf 700° wurde der Tiegel durch Eintauchen in Wasser abgeschreckt, das Sintergut aus dem Tiegel herausgeschlagen, was fast stets leicht gelang, und in einem Stahlmörser so weit zerstoßen, daß auf einem Sieb von 12300 Maschen/qcm kein Rückstand blieb. Auf diese Weise wurden 1012 g Glimmer mit 1000 g Soda aufgeschlossen und 1720 g gesintertes Gemisch erhalten.

Für die Weiterbehandlung war der ziemlich große Fluor-Gehalt des Lepidoliths zu berücksichtigen. Da Edelmetallgefäße von den hier benötigten Abmessungen nicht zur Verfügung standen, wurden einige Porzellanschalen von 26—30 cm ϕ mit einer Schicht von Bakelitlack überzogen, die sich bei sorgfältigem Trocknen und Härten als recht brauchbarer Schutz gegen den Angriff der Flußsäure bewährt hat. Nur gegen mechanische Beanspruchung war die Bakelitschicht ziemlich empfindlich. Aus dem nach der Analyse bekannten Gehalt des Glimmers an Basen, der Zusammensetzung des Aufschlußgemisches und dem Glühverlust während des Sinterns wurde die zur Zersetzung notwendige Menge Salzsäure berechnet. Unter Berücksichtigung der starken Verunreinigung durch das Eisen des Tiegels wurde zur Zersetzung ein Überschuß von 10% Salzsäure über die berechnete Menge hinaus angewandt. Es wurden die 1720 g Sintergut in kleineren Anteilen mit 480 ccm Wasser durchfeuchtet, und dann vorsichtig unter Umrühren mit 3400 ccm 37-proz. Salzsäure versetzt. Wenn die Kohlendioxyd-Entwicklung beendet war, wurde der Schaleninhalt auf einem Wasserbade zur Trockne eingedampft, um die abgeschiedene Kieselsäure möglichst unlöslich zu machen. Sowie die Masse anfangs trocken zu werden, wurden die sich bildenden Klumpen mit dem Glasstab oder einem Pistill zerdrückt. Der starke Aluminium-, Eisen- und Lithium-Gehalt erschwerte das Eindampfen zur Trockne sehr, doch reichte meist ein 24-stdg. Erhitzen aus, um die Masse soweit zu trocknen, daß sie nur noch schwach nach Chlorwasserstoff roch.

Auf diese Weise wurden 2700 g eines Gemisches von Chloriden mit Kieselsäure erhalten, das nunmehr in Anteilen von 300—500 g in großen Jenaer Bechergläsern mit je 50 ccm 37-proz. Salzsäure durchfeuchtet und

dann mit je 500 ccm heißem Wasser aufgenommen wurde. Die Mischung wurde kräftig gerührt und etwa 20 Min. später, nach dem Absitzen der Kieselsäure, wurde die Lösung vorsichtig durch ein gehärtetes Filter gesaugt, der Rückstand wurde noch 3-mal mit je 200 ccm heißer 2-proz. Salzsäure und dann mit 500 ccm Wasser digeriert und schließlich auf einem gehärteten Filter abgesaugt. Die Gesamtkieselsäure des Glimmers wurde dann noch weiter mit insgesamt 1500 ccm heißer 2-proz. Salzsäure und 5000 ccm Wasser digeriert, abgesaugt und getrocknet. Die Kieselsäure sah nach dieser Behandlung im feuchten Zustand noch ziemlich dunkel aus. Sie wurde in einer Pt-Schale mit 40-proz. Flußsäure „Merck z. A.“ in Gegenwart von Schwefelsäure auf dem Wasserbade abgeraucht. Es blieb ein Rückstand von etwa 4 g, der ziemlich viel kohlige Substanz enthielt. Über die Weiterverarbeitung siehe weiter unten. Die vereinigten Filtrate und Waschwässer wurden in mit Bakelit überzogenen Porzellschalen eingedampft bis zur beginnenden Krystallisation, und dann in eine weithalsige Flasche gefüllt, in die unter Eis-Kochsalz-Kühlung Chlorwasserstoff-Gas bis zur Sättigung eingeleitet wurde. Häufiges Umschütteln der Absorberflasche beschleunigte den Vorgang außerordentlich. Es fielen Natriumchlorid, Kaliumchlorid und später der Hauptteil des Aluminiums als $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus. Der Krystallbrei wurde auf einem durch Auskochen mit Salzsäure gereinigten großen Asbestfilter abgesaugt, mit möglichst wenig eisgekühlter Salzsäure (37-proz.) gewaschen, in möglichst wenig Wasser gelöst und nochmals mit Chlorwasserstoff-Gas gefällt, wie oben angegeben. Die vereinigten Filtrate wurden wieder bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und erneut mit Chlorwasserstoff-Gas gefällt. Waren die Mutterlaugen schließlich soweit eingeeengt, daß eine weitere Behandlung mit Chlorwasserstoff nicht mehr lohnend erschien, so enthielten sie neben den Erdalkalien und kleineren Mengen Kalium und Natrium noch den Hauptteil des Rubidiums und Cäsiums, ziemlich viel Aluminium, nahezu das gesamte Eisen, Lithium und Mangan. Da unter diesen Umständen eine Extraktion der Lösung mit Äther oder des Trockenrückstandes mit Alkohol keine besonderen Vorteile bot, wurde die Abtrennung des Strontiums auf Grund der Mischkrystallbildung des Strontiumsulfats mit Bariumsulfat vorgenommen.

Die Mutterlaugen wurden durch Eindampfen fast völlig von Salzsäure befreit. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, auf 700 ccm verdünnt und mit 250 mg Barium (als $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), das vorher spektroskopisch auf Strontium geprüft worden war, versetzt. Dann wurde in der Siedehitze tropfenweise verdünnte überschüssige Schwefelsäure zugegeben und das ausgefallte, stark mit Eisen verunreinigte Bariumsulfat nach etwa 1 Stde. durch ein Weißbandfilter abfiltriert und mit schwach schwefelsaurem Wasser ausgewaschen. Im Filtrat wurde noch 3-mal mit je 250 mg Barium und Schwefelsäure eine Bariumsulfat-Fällung vorgenommen. Die letzte Fällung wurde nach 24 Stdn. filtriert. Die Niederschläge wurden ausgewaschen und dann mit der 4-fachen Gewichtsmenge (etwa 8 g) Natriumcarbonat im Platintiegel aufgeschlossen. Die Schmelze wurde mit Wasser aufgeweicht und der Rückstand auf dem Filter mit schwach carbonathaltigem Wasser sulfatfrei gewaschen. Dann wurde die Hauptmenge des Niederschlages in ein Becherglas von 150 ccm Inhalt gespritzt und der Rest vorsichtig mit warmer verdünnter Salzsäure vom Filter gelöst. Wenn sich der Niederschlag im Becherglas vollständig gelöst hatte, wurde die Lösung etwa 10 Min. zum Sieden erhitzt, um

das gelöste Kohlendioxyd zu vertreiben, dann wurde sie mit carbonatfreiem Ammoniak schwach ammoniakalisch gemacht. Der Niederschlag von Eisen und etwas Aluminium wurde auf einem Schwarzbandfilter gesammelt, mit wenig 1—2-proz. ammoniakalischer Ammonnitratlösung ausgewaschen, mit warmer verd. Salzsäure vom Filter gelöst und nochmals mit carbonatfreiem Ammoniak gefällt. Die vereinigten Filtrate wurden schwach angesäuert und auf etwa 20 ccm eingengt.

Die nun erforderliche Trennung Barium-Strontium wurde in zwei Stufen vorgenommen. Die Abscheidung der Hauptmenge des Bariums wurde auf Grund der Tatsache durchgeführt, daß $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Gegensatz zum $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in salzsäurehaltigem Alkohol nur sehr wenig löslich ist und daß die beiden Salze keine Mischkrystalle miteinander bilden. Die auf 20 ccm eingengte Lösung wurde abgekühlt und dann mit so viel 96-proz. Alkohol versetzt, bis ein geringer dauernder Niederschlag von Bariumchlorid in der Lösung blieb. Dann wurde aus dem Kippischen Gasentwickler auf die Oberfläche der Lösung ein HCl-Strom geleitet und die Lösung kräftig gerührt. Das ausfallende $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ setzte sich rasch zu Boden. Bildete sich in der übersehenden klaren Lösung kein Niederschlag mehr, so wurde der Gasstrom unterbrochen und die Lösung durch einen Filtertiegel abgesaugt. Gewaschen wurde mit schwach HCl-haltigem 96-proz. Alkohol. Die Krystalle wurden nochmals in wenig Wasser gelöst und abermals mit Alkohol und HCl gefällt. Durch Wägung der lufttrocknen Krystalle wurde der Erfolg dieser Trennung kontrolliert. Die vereinigten Filtrate wurden zur Trockne eingedampft, der Rückstand vorsichtig 2- bis 3-mal mit Salpetersäure abgeraucht und gewogen und dann mit Wasser aufgenommen. Nun erfolgte die Trennung Barium-Strontium nach Fresenius in der Modifikation von A. Skrabal und L. Neustadt⁷⁾. Die vereinigten Filtrate wurden eingengt, mit Ammoniak ammoniakalisch gemacht und Strontium mit Ammoniumcarbonat in der Hitze gefällt. Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit einem Tropfen Alkohol versetzt und vorsichtig mit carbonatfreiem Ammoniak ammoniakalisch gemacht. Der geringe Niederschlag von Chromhydroxyd wurde abfiltriert und im Filtrat das Strontium erneut mit Ammoniumcarbonat in der Hitze gefällt. Ausbeute 155.8 mg Strontiumcarbonat.

Die bei der Zersetzung des Sinteraufschlusses mit Salzsäure erhaltene Kieselsäure wurde, wie oben erwähnt, mit Flußsäure und Schwefelsäure behandelt. Die Sulfate, etwa 4 g, wurden in 200—300 ccm heißem Wasser gelöst, die Lösung mit 1 ccm 37-proz. Salzsäure angesäuert und mit $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ versetzt, wie oben beschrieben. Die Fällung wurde auch hier in den Filtraten noch 2- bis 3-mal ausgeführt. Das Bariumsulfat wurde weiter behandelt, wie oben angegeben. Ausbeute 107.6 mg Strontiumcarbonat.

Es wurden also auf die beschriebene Weise aus den 1012 g Glimmer 263.4 mg Strontiumcarbonat entsprechend 156 mg Strontium gewonnen, das, wie erwähnt, nach der Untersuchung von Mattauch²⁾ praktisch (weniger als 0.3% gewöhnliches Strontium) aus reinem ⁸⁷Sr besteht, wie es nur durch einen β -Zerfall des selteneren Rubidium-Isotops 87 gebildet worden sein konnte.

⁷⁾ Ztschr. analyt. Chem. **44**, 753 [1905]; s. auch W. Biltz, „Quantitative Analyse“, S. 172.

Die nach unserer fast quantitativen Methode gewonnene Menge von Strontium 87 übertraf um rund das 4-fache unsere ursprüngliche Schätzung, die wir auf Grund der bekannten Gleichung⁸⁾ $N'/N = e^{\lambda t} - 1$ vornahmen. Es ist daher anzunehmen, daß eine oder mehrere unserer Voraussetzungen bei der Rechnung nicht zutrafen. Wodurch konnte diese Unstimmigkeit hervorgerufen sein? In obiger Formel ist N die Zahl der vorhandenen Atome der Mutteratomart (also Rubidium 87), N' die Zahl der Atome des Endproduktes (also das zu berechnende oder das gefundene Strontium 87), t das Alter des Minerals und λ die Zerfallskonstante der Muttersubstanz Rubidium 87. Da Rubidium und Strontium das gleiche Atomgewicht haben, lassen sich statt der Atomzahlen die entsprechenden Gewichtsmengen einsetzen. An Stelle der Zerfallskonstante λ benutzt man wohl auch die Halbwertszeit T , wobei $T = 0.693/\lambda$ ist.

Abgeschätzt wurde die zu erwartende Strontiummenge an Hand folgender Daten: Die Rubidiummenge wurde mit 2.6% eingesetzt, ein Wert, der, wie schon erwähnt, bei einer gravimetrischen Bestimmung nach einer Vorschrift von Fresenius und Frommes⁹⁾ ermittelt wurde. Die Methode eignet sich zwar nicht für Präzisionsbestimmungen, doch dürfte dieser Fehler bei der Berechnung der Strontiummenge keine ausschlaggebende Rolle spielen.

Als Halbwertszeit wurde mit dem von Mühlhoff¹⁰⁾ gefundenen Wert, $T = 4.3 \times 10^{11}$ Jahre gerechnet, der bisher als der wahrscheinlichste angesehen wurde.

Für das Alter endlich wurde der etwas willkürliche aber nicht unwahrscheinliche Wert von 10^9 Jahren eingesetzt. Einem glücklichen Umstand ist es zu verdanken, daß die Unsicherheit bezüglich des Alters des Minerals behoben werden konnte.

Auf eine Anfrage von Prof. Hahn teilte uns Prof. Lane, der Vorsitzende des amerikanischen Ausschusses für die Messung der geologischen Zeit, liebenswürdigerweise mit (wobei er sich noch auf die Ansicht von J. S. Delury, Manitoba stützt), daß der Lepidolith gleichaltrig sei mit den Mineralien des in der Nähe befindlichen „Huron claim“, indem nämlich die Lepidolithe der Silver Leaf Mine derselben pegmatitischen Region angehören wie die Mineralvorkommen im Huron claim. Das Alter dieser Mineralien ist aber durch zwei Bestimmungen festgelegt worden. Einerseits haben J. S. Delury und H. V. Ellsworth¹⁰⁾ zwei Proben von Uraninit von diesem Vorkommen untersucht und dabei die Verhältnisse $\frac{\text{Pb}}{\text{U} + 0.36 \text{ Th}}$ von 0.266 bzw. 0.261 erhalten (rechnet

man mit $\frac{\text{Pb}}{\text{U} + 0.38 \text{ Th}}$, so ergibt sich 0.265 bzw. 0.260). Andererseits untersuchten F. Hecht und E. Kroupa¹¹⁾ einen Monazit vom Huron claim und fanden darin das Verhältnis $\frac{\text{Pb}}{\text{U} + 0.36 \text{ Th}} = 0.259$. Aus diesen Werten be-

⁸⁾ s. u. a. St. Meyer u. E. v. Schweidler, „Radioaktivität“, 2. Aufl., S. 558, Teubner, Leipzig-Berlin.

⁹⁾ L. Fresenius (gemeinsam mit M. Frommes), Ztschr. analyt. Chem. **86**, 182 [1931].

¹⁰⁾ Amer. Mineralogist **16**, 596 [1931], ref. in „Report of the committee on the measurement of geologic time“ 1932, S. 5.

¹¹⁾ Ztschr. analyt. Chem. **106**, 98 [1936].

rechnet nun Lane neuerdings das Alter des Vorkommens und damit das Alter unseres Glimmers zu 1975 Millionen Jahren.

Es ist zwar sicher, daß die Altersbestimmungen nach der Bleimethode nur dann völlig eindeutig sind, wenn die Abwesenheit von gewöhnlichem Blei erwiesen ist oder dessen Anteil abgezogen werden kann. Dieser Beweis kann bei thorfreien Uranmineralien durch eine Atomgewichtsbestimmung erfolgen, bei thorhaltigen dagegen nur durch eine massenspektroskopische Aufnahme. Im vorliegenden Fall fehlt zwar eine solche Kontrolle, doch ist die Übereinstimmung der Bleiverhältnisse bei den beiden sehr verschiedenen Mineralien so gut, daß man mit großer Wahrscheinlichkeit die Altersbestimmung als zuverlässig ansehen kann.

Durch die genauere Kenntnis des Alters hat man nicht nur einen sicheren Anhaltspunkt zur Berechnung des aus dem Rubidium gebildeten Strontium 87, sondern man kann umgekehrt aus der gefundenen Strontiummenge die Halbwertszeit des Rubidiums berechnen. Dazu ist es am bequemsten die oben gegebenen Formeln in die Form zu bringen:

$$T = \frac{0.693 \times t}{\ln(1 + N'/N)}$$

Man erhält unter Einsetzung der Werte für das Alter des Glimmers von 2×10^9 Jahren und der Mengen Strontium 87 von 0.156 g und Rubidium von 26 g: $T_{\text{Rb}} = \frac{0.693 \times 2 \times 10^9}{\ln\left(1 + \frac{0.156}{26}\right)} = 2.3 \times 10^{11}$ Jahre und auf das Rubidium 87

bezogen, das zu 27.2% im Mischelement enthalten ist, erhält man: $T_{87\text{Rb}} = 6.3 \times 10^{10}$ Jahre.

Die Abschätzung der möglichen Fehler bei dieser Halbwertszeit zeigt, daß dieser Wert einen Maximalwert darstellt, da einerseits die Altersbestimmung der mit dem Glimmer gleichaltrigen Uranmineralien aus dem Bleigehalt wegen der nicht völlig ausgeschlossenen Anwesenheit von gewöhnlichem Blei einen Maximalwert darstellt, und da weiterhin sicher etwas Strontium bei der Verarbeitung des Glimmers verloren gegangen ist (sehr ungünstig geschätzt etwa 10%). Dagegen läßt sich über die Auswirkung der Fehler bei der Rubidiumbestimmung noch keine Aussage machen.

Der neue Wert für die Halbwertszeit des Rubidiums ist halb so hoch wie der von Mühlhoff⁹⁾ erhaltene. Mühlhoff zählte die β -Strahlen, die eine in ein Zählrohr eingebaute dünne Rubidiumsalschicht bekannten Gewichtes aussendet. Vielleicht ist diese Abweichung auf die Absorption eines recht erheblichen Teiles der weichen β -Teilchen des Rubidiums, denen G. Hoffmann¹²⁾ eine Halbwertsdicke von nur 8 μ zuschreibt, in dem Rubidiumsals selbst zurückzuführen.

Dagegen stimmt der neue Wert auffällig gut mit der von O. Hahn und M. Rothenbach¹³⁾ erhaltenen Halbwertszeit überein, wenn an diesem Wert die notwendige Korrektur auf die verschiedene Anzahl von Atomen je Gramm Rubidium bzw. Uran angebracht wird. Man erhält dann 2×10^{11} Jahre.

⁹⁾ Ztschr. Physik 25, 177 [1924].

¹³⁾ Physik. Ztschr. 20, 194 [1919].

(Eine weitere Korrektur für die verschiedenen Zahlen der Ionenpaare je Centimeter der β -Strahlen, die z. B. A. Holmes und R. W. Lawson¹⁴⁾ anbringen, ist wegen der relativ großen Unsicherheit dieser Zahlen bei Uran X und Rubidium nicht angebracht worden.) Es ist sicher, daß diese sehr weitgehende Übereinstimmung mehr oder weniger zufällig ist. Es ist aber andererseits durchaus einleuchtend, daß bei vergleichenden Absorptionsmessungen ähnlicher β -Strahlen, wie sie Hahn und Rothenbach unter möglichst gleichen Bedingungen in der Ionisationskammer vornahmen, eine weitgehende Parallelität der Meßergebnisse erzielt wird. Eine Extrapolation auf das Verhältnis der β -Strahlungsintensitäten müßte daher auch zu einigermaßen sicheren Resultaten führen. Vorausgesetzt wird dabei allerdings, daß die Zusammensetzungen der weichen Teile der beiden β -Strahlungen nicht sehr voneinander abweichen. Schließlich liegt noch eine weitere Halbwertszeitbestimmung des Rubidiums vor, die Orban auf Grund von Strahlenzählungen in der Wilson-Kammer vornahm, wobei er einen Wert von 1.6×10^{11} Jahren erhielt¹⁵⁾. Er schließt jedoch auch den Mühlhoffschen Wert von 4.3×10^{11} Jahren nicht aus.

Es ist also sicher, daß die oben von uns vorgenommene Halbwertszeitbestimmung nach der bisher sichersten Methode erfolgt ist. Zur weiteren Präzisierung ist die genauere Bestimmung des Rubidiumgehalts des Glimmers erforderlich, die zur Zeit von Prof. Geilmann und Fräulein Dr. Heckter durchgeführt wird; außerdem wäre natürlich eine noch sicherere Altersbestimmung des Glimmervorkommens außerordentlich erwünscht.

Da in der nächsten Zeit vermutlich die Gewinnung von Strontium aus rubidiumhaltigen Mineralien noch eine gewisse Rolle spielen dürfte, sei es zur Klärung geologischer¹⁶⁾ oder auch atomphysikalischer¹⁷⁾ Fragen, wird im folgenden eine einfache Vorschrift zur quantitativen Strontiumgewinnung aus Mineralien gegeben. Die Gangbarkeit dieser vereinfachten Arbeitsweise hat sich im Laufe unserer Aufarbeitung ergeben und wurde durch mehrere Kontrollversuche und Blindbestimmungen nachgeprüft.

Nach der Zersetzung des durch Sintern mit Natriumcarbonat erhaltenen Aufschlußgutes mit Salzsäure und dem Unlöslichmachen der Kieselsäure fällt man je nach der Menge des Aufschlußgutes 1—4 g Barium aus der Lösung als Sulfat in wiederholten Fällungen von je 250—500 mg Barium, ohne vorher die Kieselsäure abzufiltrieren. Nach beendeter Fällung werden Bariumsulfat und Kieselsäure durch Absaugen auf einem gehärteten Filter gesammelt und mit Flußsäure und Schwefelsäure behandelt. Nach dem Vertreiben der Flußsäure wird der Rückstand mit schwach salzsaurem Wasser aufgenommen und man fällt nach neuerlichem Zusatz von Barium den restlichen Teil des Strontiums aus, der in der Kieselsäure adsorbiert war. Die unlöslichen Sulfate werden mit Natriumcarbonat aufgeschlossen, die Verunreinigungen an Eisen usw. auf dem üblichen analytischen Wege entfernt und die Chloride des Bariums und Strontiums nach der oben angegebenen Methode mit Alkohol und Salzsäure getrennt.

¹⁴⁾ Philos. Mag. Journ. Science [7] **2**, 1222 [1926].

¹⁵⁾ G. Orban, Mitteil. d. Instituts für Radiumforschung, Wien, Nr. 272; Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa, **140**, 121 [1931].

¹⁶⁾ O. Hahn u. E. Walling, Ztschr. anorgan. allgem. Chem., im Druck.

¹⁷⁾ J. Mattauich, Naturwiss. **25**, 189 [1937]; ferner Heyden.

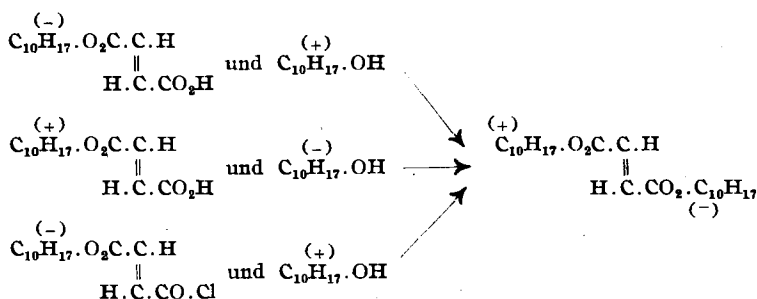
Es wurden 156 mg des reinen Strontium-Isotops 87 aus einem geologisch alten rubidiumhaltigen Lepidolith gewonnen. Aus der Menge des Strontiums 87, dem Alter des Minerals und seinem Gehalt an Rubidium 87 konnte eine Entscheidung über die Halbwertszeit des Rubidiums getroffen werden.

Wir danken Hrn. Prof. Dr. Otto Hahn für die Überlassung des für uns so wertvollen Ausgangsmaterials, für sein Interesse an der Arbeit und die vielseitige Unterstützung, die er ihr zugute kommen ließ.

2. Edward Burns Abbot, Edwin Watson Christie und Alex. McKenzie: Die Malonsäure-menthyl- und -bornylester.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, St. Andrews Universität, Dundee, Schottld.]
(Eingegangen am 1. November 1937.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß man zwei verschiedene optisch inaktive Fumarsäure-dibornylester erhalten kann. Der eine vom Schmp. 116—117° wurde als *racem.* Fumarsäure-bornylester bezeichnet und entstand durch Auflösen gleicher Anteile von Fumarsäure-(—)-bornylester und Fumarsäure-(+)-bornylester in Aceton und Vertreiben des Lösungsmittels. Das andere Isomere vom Schmp. 131° wurde als Fumarsäure-(+)-bornyl-(—)-bornylester bezeichnet und auf folgenden drei Wegen dargestellt:



Beide Ester wurden auch aus dem Esterifizierungsprodukt von Fumarsäure mit *d, l*-Borneol erhalten.

Die Malonsäure-menthyl- und -bornylester bilden den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

Folgende optisch aktive Malonsäure-menthylester wurden dargestellt: Malonsäure-(+)-dimenthylester, Malonsäure-(+)-monomenthylester, Malonsäure-(—)-dimenthylester, Malonsäure-(—)-monomenthylester. *racem.* Malonsäure-dimenthylester wurde durch Auflösen gleicher Anteile von Malonsäure-(+)-dimenthyl- und -(—)-dimenthylester in Aceton und Vertreiben des Lösungsmittels in Nadeln vom Schmp. 54.5—55.5° erhalten. Es gelang nicht, den isomeren Malonsäure-(+)-menthyl-(—)-menthylester zu bereiten.

Die Malonsäure-(—)- und -(+)-dibornylester wurden als Öle erhalten, die beim Aufbewahren nur langsam kristallisierten. Aus gleichen Gewichts-

¹⁾ McKenzie u. Abbot, Journ. chem. Soc. London 1934, 711.