

## Die Gewinnung radioaktiver Substanzen.

Von C. ULRICH, Wien.

(Eingeg. 9./12. 1922.)

Bei den zwei Ursubstanzen aller radioaktiven Körper, dem Uran mit einer mittleren Lebensdauer von ungefähr  $7,26 \cdot 10^9$  Jahren und dem Thorium mit einer solchen von  $2,6 \cdot 10^{10}$  Jahren ist die Besonderheit der Radioaktivität ohne Einfluß auf die Darstellung auf chemischem Wege und die Verwendung in der Industrie.

Wenn man die übrigen nach der Lebensdauer oder der im radioaktiven Gleichgewichte vorhandenen Menge ordnet, so steht zunächst das Ionium mit einer Lebensdauer von ungefähr 130 000 Jahren; seine Menge in Uranerzen von 50%  $U_3O_8$  beträgt also 0,001%. Im allgemeinen wird ein so geringer Anteil an der Zusammensetzung des Minerals der Entdeckung auf analytischem Wege entgehen, wie es auch tatsächlich der Fall war; wohl aber kann man an eine Isolierung des einmal entdeckten Elementes bei der Verarbeitung größerer Mineralmengen denken, die um so leichter ausführbar sein wird, je eindeutiger das chemische Verhalten dieses Körpers ist, je schärfer er sich in seinen Reaktionen von seinen Begleitkörpern abhebt. Im Falle des Ioniums trifft das allerdings nicht zu. Zu den Schwierigkeiten, welche sich aus der Geringfügigkeit der vorhandenen Mengen ergeben, kommt eine Charakteristik, welche eine Abscheidung zusammen mit den immer vorhandenen seltenen Erden, eine Trennung aus diesem Gemenge und weitere Reinigung nach einer für das Thorium geltenden Methode verlangt. Da das Uranpecherz auch Thorium enthält, und zwar mehr Thorium als Ionium, so ist das erhaltene Produkt ein Gemenge der beiden Isotopen mit vorherrschend Thorium. Der weiteren Trennung durch Analyse ist hier zwar eine Grenze gezogen; nichtsdestoweniger gewährte eine mit ihren Behelfen ausgeführte quantitative Untersuchung, die Atomgewichtsbestimmung nicht nur einen Aufschluß über die relativen Mengen der Bestandteile, sondern sie lieferte auch einen wichtigen Anhaltspunkt für die Ermittlung radioaktiver Konstanten. Hönigschmid und Horowitz<sup>1)</sup> bestimmten das Atomgewicht eines derartigen Ionium-Thoriumgemisches, welches von Auer von Welsbach dargestellt war, zu 231,12. Stephan Meyer<sup>2)</sup> hat diese Zahl als einer Mischung von 30 Teilen Ionium (A. G. 230,00) und 70 Teilen Thorium (A. G. 232,12) zugehörig gedeutet und weitere Schlüsse auf die Lebensdauer des Ioniums mit Benützung dieser Daten ziehen können. Von großer Wichtigkeit für die radioaktive Forschung waren auch Atomgewichtsbestimmungen von an sich nicht radioaktivem Blei<sup>3)</sup> aus Uran- und Thoriummineralien gewesen, weil sie in Verbindung mit einer Revision der Atomgewichte von Uran, Thorium und Radium für die Entscheidung der Frage nach den Endprodukten der beiden Zerfallsreihen unanfechtbare Beweise lieferten. Es soll auch daran erinnert werden, daß die Anwendung der Atomgewichtsbestimmung auf das Gemisch von Chloriden des gewöhnlichen Bariums mit den damals noch nicht isolierten Radiumsalzen seinerzeit M. Curie den Beweis für die Existenz eines substanziiellen Trägers der Radioaktivität und seines Vorhandenseins in wägbaren Mengen geliefert und zu dem Unternehmen der Reindarstellung des Radiums befeuert hat. Es ist nicht abzusehen, ob es der „Scheidekunst“ auch noch ferner gelingen wird, auf diesem Gebiete zu grundlegenden Erkenntnissen zu leiten, deren Schaffung außerhalb ihres ureigenen Gebietes, der Darstellung und Trennung der Körper, liegt, zumal die bisher erwähnten Radioelemente das Uran (Uran I, Uran II), das Thorium, das Ionium und Radium (Ms Th I) die einzigen sind, deren Verbindungen bis jetzt in praktisch wägbaren Mengen und in jenem Reinheitsgrade, in welchem sie höchstens von ihrem radioaktiven Isotopen begleitet waren, gewonnen worden sind.

Von den übrigen könnte man zwei Gruppen unterscheiden; die eine, eine Mittelstellung einnehmende, deren Vertreter man zwar nur in Bruchteilen von Milligrammen isoliert hat, aber doch in solcher Menge, daß ihr Vorhandensein nicht nur mit der speziellen Apparatur nachgewiesen, sondern auch, sei es als sichtbare Abscheidung, sei es als Gasvolumen, sinnlich wahrnehmbar gemacht werden konnte: dazu gehören das RaD, die Emanation des Radiums, das Polonium; die andere Gruppe endlich umfaßt die Mehrheit der Radioelemente mit den kürzesten Lebensdauern.

Auf der anderen Seite war es der Erkenntnis, daß beim Atomzerfall der Stellungswechsel im periodischen System gesetzmäßig verläuft, vorbehalten, für die empirische Erfahrung eine theoretische Erklärung zu geben, welche die Einreihung jedes einzelnen Radioelementes an bestimmter Stelle gestattete und eigentlich erst damit die Frage nach dem chemischen Verhalten dieser Körper restlos zu lösen. Durch die Arbeiten von Fajans, Paneth und Mitarbeitern über das Verhalten in dem besonderen Zustande, in welchem sie am häufigsten Gegenstand einer Untersuchung sind, nämlich dem der äußersten Verdünnung, gegenüber Reagenzien und die Rolle, welche der Adsorption zukommt, wurde die Radiochemie auf die breiteste Basis gestellt.

Ein näheres Eingehen auf diesen Gegenstand und die speziellen Trennungsvorgänge jedes einzelnen Radioelementes liegt nicht im Rahmen dieses Aufsatzes. Hier soll vor allem mit besonderer Berücksichtigung des Uranpecherzes beschrieben werden, in welchen Anteilen der Zerlegung gelegentlich der üblichen Verarbeitung des Erzes die wichtigsten Radioelemente sich vorfinden, und auf welche Weise sie samt ihren Isotopen gewonnen werden können. Da der Verarbeitungsprozeß vor allem auf die Gewinnung von Uran und Radium gerichtet ist, so liegt es in seinem Wesen, daß auch nur diese beiden sich an einer bestimmten Stelle des Arbeitschemas vorfinden, während die übrigen an verschiedenen Stellen auftauchen.

## Uran.

Das Uran, aus ungefähr 99,96% U I und 0,04 U II bestehend, ist als Bestandteil von Uranmineralien bei jeder Attacke mit den gewöhnlich verwendeten Säuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, in der Regel leicht in Lösung zu bringen. Ein unterschiedliches Verhalten jedoch zeigen die Uranmineralien bei der technischen Extraktion des Urans in der Richtung, als bei diesem Prozeß mehr oder weniger von den begleitenden radioaktiven Körpern, vor allem von Radium, gleichzeitig in Lösung gehen. Die Auflösung des Radiums mit Salpetersäure ist praktisch vollständig zu erreichen bei den Carnotiten Colorados und ausgesuchten Stücken von Uranpecherz, welche keine Durchwachsungen mit dem Nebengestein aufweisen. Das ist insofern nicht von vornherein selbstverständlich, als, wie Jannasch und Becker<sup>4)</sup> gefunden haben, reines Uranpecherz von Joachimstal annähernd 1% sulfidischen Schwefel enthält, der zur Bildung von Radiumsulfat Anlaß gibt und auch außerdem Spuren ungelöster Sulfate und ungelöster Körper, wie Kieselsäure, bei der Auflösung ergeben, welche Adsorptionserscheinungen bewirken können. Markwald<sup>5)</sup> hat mit Hinweis auf die Löslichkeit des Bariumsulfates in konzentrierter Schwefelsäure auch mit diesem Agens bei Zusatz von etwas Salpeter den gesamten Radiumgehalt hochwertiger Erze in Lösung gebracht.

Bei der Verarbeitung des Erzgefälles in großem Maßstabe liegen die Verhältnisse etwas anders; hier ist der Schwefelgehalt der kiesigen Beimengungen durch einen Röstprozeß zum größten Teil unschädlich gemacht, aber die Anwesenheit von Schwefelsäure ist bei der Verwendung eines Schwefelsäure-Salpetersäuregemisches obnehin gegeben, außerdem sind Bestandteile, welche unlösliche oder schwerlösliche Sulfate bilden, und dem Hüttenerze im Mineralverbande beigemengt sind, wie Barium, Blei, Calcium, in reichlicher Menge vorhanden.

Die Uranlauge enthält trotzdem merkliche Mengen Radiums, welche von der Zusammensetzung und Menge der Lösungssäure abhängig sind.

Da die Auflösung des Radiums nicht vollständig erreichbar ist, und eine Verteilung des Radiumgehaltes der Erze einerseits auf die Uranlauge, andererseits auf die verbleibenden Rückstände weder für die Urangewinnung noch für die Radiumgewinnung von Vorteil ist, wird in St. Joachimstal getrachtet, dieselbe möglichst einzuschränken, durch Vermeidung eines Überschusses über die unbedingt notwendige Menge von Lösungssäure für Uran. Unter diesen Bedingungen gehen mit dem Uran 6—10% von Erzbestandteilen, welche Nichturan sind, ebenfalls in Lösung. Darunter  $\frac{1}{3}$ —1% vom Radiumgehalt des Erzes<sup>6)</sup> und etwa  $\frac{1}{3}$  der seltenen Erden mit Actinium und Ionium. Die Ent-

<sup>1)</sup> A. Becker und P. Jannasch, Jahrb. Rad. u. El. 12, 14 [1915].

<sup>2)</sup> W. Markwald, Ber. 44, 771 [1911].

<sup>3)</sup> Ob und wie weit die Anwesenheit von gelöstem Radiumsulfat in diesen Laugen an die gleichzeitige Anwesenheit von gelösten Uransalzen gebunden ist, soll nicht entschieden werden; Tatsache ist, daß 100 ccm einer Urannitratlösung von 9 Gewichtsprozenten Uranoxyd ( $U_3O_8$ ) bei Zimmertemperatur 10 mg Bariumsulfat auflösen, die gleiche Menge einer 17,8%igen Urannitratlösung 23 mg Bariumsulfat; des weiteren lösen 100 ccm einer Urannitratlösung von 9%  $U_3O_8$  bei Zimmertemperatur 174 mg Bleisulfat.

<sup>1)</sup> O. Hönigschmid und St. Horowitz, Wien. Ber. 125.

<sup>2)</sup> St. Meyer, Wien. Ber. 125.

<sup>3)</sup> O. Hönigschmid, Ztschr. f. Elektrochem. 20, 452—460 [1914]; W. Richards und E. Lambert, Ztschr. f. anorgan. Chemie 88, 429—451 [1914].

fernung der die Uranlösungen verunreinigenden Beimengungen geschieht bekanntlich immer durch Zusatz von Natriumcarbonat im Überschuß, welches die fremden Substanzen nahezu quantitativ füllt, während das Uran als Uranyl-natriumcarbonat in Lösung bleibt. Die einfachste und billigste Art der Abscheidung des Urans aus dieser Lösung ist die durch Neutralisation der kochenden alkalischen Lösung mit Schwefelsäure als lichtgelbes Natriumuranat. War das Erz vanadiumhaltig, so bleibt ein Teil des Vanadiums auch in der Sodälösung. Die Trennung von Uran und Vanadium erfolgt dann durch Zusatz von Ätzalkalien, welche nur das Uran als orangefarbiger Niederschlag fällt. Die radioaktiven Substanzen, welche in der ursprünglich sauren Lösung vorhanden waren, Actinium, Ionium, Radiometalle werden bei der Fällung mit Soda ebenfalls gefällt und befinden sich in dem „Sodaniederschlag“. Ihre Gewinnung aus diesem wird nirgends ausgeführt, zum mindesten geschah es bisher nicht, so lange noch reicheres Material, Erze oder deren Rückstände, zur Verfügung steht. In St. Joachimstal werden diese Niederschläge von schleimiger und voluminöser Konsistenz aufbewahrt. Um sie für diesen Zweck in eine leichter zu behandelnde Form zu bringen, läßt man sie am einfachsten in der Winterkälte ausfrieren, wobei sie sich entwässern und krümelig werden. Beim Erhitzen erleiden sie dann noch einen Gewichtsverlust von ungefähr 30%, und bilden ein Gemenge von einestheils Carbonaten, vor allem des Kalkes, der ungefähr  $\frac{1}{3}$  ausmacht, und der anhaftenden Alkalien und anderen Oxiden, hauptsächlich des Eisens und des größten Teils der darin enthaltenen seltenen Erden. Die Gewinnung des Radiums aus dem erhitzten Produkt ist sehr einfach, man braucht nur solange verdünnte schwefelsäurefreie Salzsäure zu dem mit Wasser angerührten Produkt zuzusetzen, als noch Aufbrausen stattfindet, und hat das Radium in der Lösung des Kalkes, aus welcher es durch eine Bariumsulfatfällung abgeschieden werden kann; auf die Gewinnung der seltenen Erden mit Trägern von Radioaktivitäten wird noch zurückgekommen werden.

Für Standardzwecke, wozu hauptsächlich das Oxyd  $U_3O_8$  verwendet wird, muß das Uranpräparat einer besonders sorgfältigen radiochemischen Reinigung unterzogen werden, damit die angesammelten Umwandlungsprodukte sowie die letzten Spuren chemisch ähnlicher Körper entfernt werden. An dieser Stelle sei nur auf die diesbezügliche Literaturübersicht von St. Meyer und E. v. Schweidler<sup>7)</sup> hingewiesen.

Die Radiumgewinnung aus Uranerzen bringt es mit sich, daß viel mehr Uran aus Erzen extrahiert wird als einer Verwertung zugeführt werden kann, da die Verwendung in der Glas- und Porzellanindustrie überhaupt nicht entsprechend groß ist, noch dazu von der Mode abhängig ist, und einer Verbreitung dieses Dekors auch das Fehlen brauchbarer Anwendungsvorschriften entgegensteht; vollends haben sich auch die an die Art der Verwendung des Urans zu Legierungen geknüpften Erwartungen nicht verwirklicht. Daher kommt es, daß die Uranvorräte, welche sich bei Radiumfabriken anhäufen, ein nicht verkäufliches Gut darstellen und einige Verlegenheit bereiten, wenn man nicht die auf ihre Abscheidung anlaufenden Kosten dem Radium preis anlasten kann. Wo man sich bisher gescheut hat, uranhaltige Laugen einfach zu verschütten, geschah es nicht ausschließlich in der Erwartung, daß die Zukunft eine industrielle Verwertung bringen würde, sondern auch aus achtungsvoller Rücksichtnahme auf die Seltenheit des Elementes mit dem höchsten Atomgewicht und seine Ausnahmestellung unter den Elementen, welche nach der Entdeckung der Radioaktivität noch mehr hervortritt.

(Fortsetzung folgt.)

## Struktur und Bildung der Huminsäuren und Kohlen.

### (3. Mitteilung.)

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 29./12. 1922.)

Dem von mir in den früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> entwickelten Standpunkt, nach dem die natürlichen Huminsäuren einen Furankern enthalten und echte Carbonsäuren sind, haben sich jetzt F. Fischer und H. Schrader insofern genähert<sup>2)</sup>, als sie die Möglichkeit der von mir angegebenen Konstitution zugeben. Vordem hatten sie mit Entschiedenheit die Anschauung vertreten, die Huminsäuren seien aromatische Phenole, Gegenwart eines Furankerns sei ausgeschlossen. Zugunsten einer Benzolstruktur der Huminsäuren und des verwandten Lignins werden von Fischer und Schrader die Ergebnisse der

Druckoxydation angeführt, welche in beiden Fällen Benzolcarbonsäuren, bei der Furankerne enthaltenden Cellulose jedoch und dem Rohrzucker Furancarbonsäuren lieferten.

Die früher von den Autoren nur kurz mitgeteilten Versuche sind inzwischen ausführlich im 5. Band der „Gesammelten Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle“, Seite 186–332 beschrieben. Danach betrug die Menge der bei der Druckoxydation erhaltenen Benzolcarbonsäuren meistens nur 3–5%. Diese geringe Ausbeute berechtigt aber, wie das vor kurzem hinsichtlich des Lignins von R. Willstätter<sup>3)</sup> betont ist, nicht zu dem Schlusse, das Ausgangsmaterial habe Benzolstruktur gehabt, zumal die Versuche bei hoher Temperatur (200°) vorgenommen wurden.

Weiterhin geht aus der neuerlichen Veröffentlichung (S. 206, 207, 208) hervor, daß aus Cellulose und Rohrzucker nicht nur Furan-, sondern gleichzeitig Benzolcarbonsäuren (Mellitsäure, Isophthalsäure) erhalten wurden. Diese entstehen also aus Stoffen, die, wie der Rohrzucker, keinesfalls Benzolstruktur haben; das Druckoxydationsverfahren ist demnach zur Konstitutionsbestimmung nicht geeignet. Ebenso wie Rohrzucker gaben die aus Zucker herstellbaren Huminsäuren, welche den natürlichen nahe verwandt sind, Säuren der Furan- und Benzolreihe nebeneinander.

Ist somit die Benzolstruktur von Lignin und Huminsäuren nicht sichergestellt, so bleibt andererseits festzustellen, ob das Fehlen von Furankernen durch die Druckoxydation einwandfrei erwiesen ist. Das ist tatsächlich nicht der Fall. Fischer und Schrader haben unberücksichtigt gelassen, daß der Furankern weit unbeständiger ist als der Benzolkern und leicht gesprengt wird. Furancarbonsäure bildet bei der Oxydation mit Brom und Natronlauge<sup>4)</sup> ja schon bei Einwirkung von Sauerstoff auf die wässrige Lösung in Gegenwart des Lichtes<sup>5)</sup> Maleinaldehydsäure. Benzofuran (Cumaron) liefert mit Salpetersäure neben Nitrocumaronen Nitrosalicylsäure<sup>6)</sup> und geht beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge unter Druck in Oxyphenylacetaldehyd über<sup>7)</sup>, der dann weiter zerfällt. Danach muß auch bei der Druckoxydation, Einwirkung von 5 n. Sodälösung bei 200° unter gleichzeitigem Einleiten von Luft, Aufspaltung von Furankernen erfolgen. Wenn trotzdem aus natürlichen Huminsäuren und Cellulose unzersetzte Furanverbindungen erhalten wurden, so ist zu berücksichtigen, daß die Zerfallsneigung der Furane nicht in allen Fällen die gleiche ist; sie ist abhängig von der Art der Substituenten und dem Polymerisationsgrade. Beispielsweise ist das im Cumaronharz vorliegende trimolekulare Benzofuran nach meinen früheren Feststellungen durch Druckerhitzung mit alkoholischer Kalilauge, im Gegensatz zum Monomeren, nicht spaltbar. Daß künstliche und natürliche Huminsäuren hinsichtlich der Molekulargröße nicht unbedingt auf eine Stufe zu stellen sind, ist verständlich, wenn man bedenkt, daß erstere durch eine gewaltsame Reaktion bei höherer Temperatur, unter dem Einfluß starker Mineralsäuren entstehen, letztere dagegen sich bei niedrigen Wärmegraden innerhalb langer Zeiträume in der Natur bilden. Übrigens war die Menge der von Fischer und Schrader erhaltenen Furankörper selbst bei der Cellulose nur geringfügig, und eine Isolierung der Furancarbonsäure ist in keinem Falle erfolgt.

Fischer und Schrader haben zum Nachweise der Furanverbindungen die von der Druckoxydation erhaltene Reaktionsmasse behufs Entcarboxylierung mit Natronlauge unter Druck auf 400° erhitzt und das entstehende Gas mit der Fichtenspanreaktion auf Furan geprüft. Bei der Cellulose, dem Rohrzucker und den Zuckerhuminsäuren trat die für Furan charakteristische Grünfärbung ein, beim Lignin, den natürlichen Huminsäuren und Kohlen blieb der Span nicht etwa unverändert, färbte sich vielmehr karminrot. Aus diesem Befund auf das Fehlen von Furankernen im Lignin, den Huminsäuren und Kohlen zu schließen, erscheint bedenklich, zumal Fischer und Schrader gleichzeitig das Auftreten eines basischen Geruchs beobachtet haben. Im Gegensatz zum Rohrzucker, den Zuckerhuminsäuren und der Cellulose sind technisches Lignin, natürliche Huminsäuren und Kohlen stickstoffhaltig. Der Stickstoff wird beim Erhitzen mit Lauge auf 400° unter Druck zum Teil in Form von Ammoniak (und Aminen) abgespalten, das bei der hohen Temperatur mit Furan unter Bildung von Pyrrol reagiert<sup>8)</sup>. Dieses bedingt die von Fischer und Schrader beobachtete Rotfärbung des Fichtenspanns. Die Reaktion spricht daher eher für als gegen Vorliegen von Furankernen.

Außer Fischer und Schrader hat sich, auch neuerdings wieder, W. Eller für die Phenolnatur der Huminsäuren aus-

<sup>1)</sup> Ber. 55, 2637 [1922].

<sup>2)</sup> Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chem. II, 3. Teil, S. 68.

<sup>3)</sup> Ber. 46, 1563 [1913].

<sup>4)</sup> Ber. 30, 2094 [1897].

<sup>5)</sup> Ber. 34, 1806 [1901].

<sup>6)</sup> Der leichte Übergang von Furan- in Pyrrolkörper ist bekannt. Beispielsweise liefert Furancarbonsäure beim Destillieren des Ammonsalzes Pyrrol.

<sup>7)</sup> Radioaktivität, pag. 300f.

<sup>8)</sup> Angew. Chem. 34, 437 [1921] und 35, 165 [1922].

<sup>9)</sup> Brennstoffchemie 3, 341 [1922].