

## Die Gewinnung von Radium und Mesothorium aus radioaktiven Chloriden in der Kälte.

Von Iwan Baschiloff.

Direktor der Versuchs-Radium-Werke der U.d.S.S.R.

(Eingeg. am 24. Oktober 1927.)

Die Trennung der Radium- und Bariumsalze von einander einerseits und die der Barium- und Mesothoriumsalze andererseits ist im Gange des Aufarbeitungsprozesses der radioaktiven Erze eine sehr eigenartige Operation, eine der eigentümlichsten für die Technologie des Radiums und des Mesothoriums. Sie wird durchgeführt mittels der sogenannten „fraktionierten Kristallisation“ der radioaktiven Chloride oder, wenn bereits ein sehr radium- oder mesothoriumreiches Material vorliegt, durch entsprechende Kristallisation der Bromide.

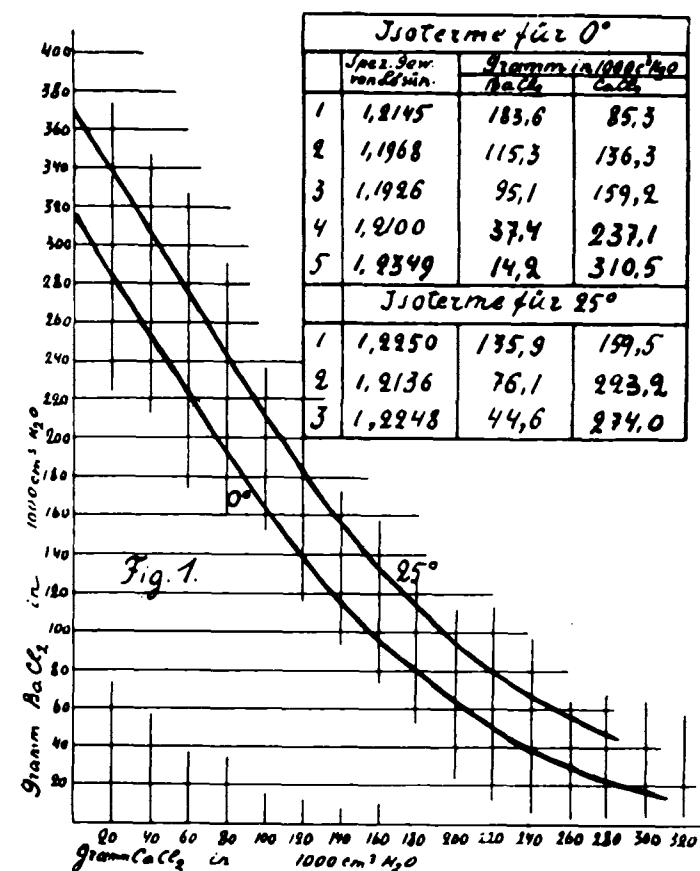
Die Kristallisation wird bekanntlich in saurer oder neutraler Lösung vorgenommen. Das radioaktive Bariumsalz wird mehrmals nacheinander aufgelöst und die Lösungen werden jedesmal bis zum Sättigungszustand bei Siedetemperatur eingedampft. Bei Abkühlung der gesättigten Lösungen bis zur Zimmertemperatur kristallisiert ein Teil des Bariumsalzes aus, und zwar etwa 35%. Die ausgeschiedenen Kristalle sind ungefähr zweimal reicher an Radium oder Mesothorium als die ursprüngliche Lösung, und die Mutterlauge ist entsprechend zweimal ärmer. Falls man die Operation ausreichend oft wiederholt, gelangt man schließlich zu beliebig radium- oder mesothoriumreichen Präparaten und gegebenenfalls zu ganz radiumfreien Salzen.

Wenn aber in einem fabrikmäßigen Betriebe sehr arme radioaktive Chloride auf Radium oder Mesothorium verarbeitet werden sollen, so gestaltet sich das angegebene Verfahren sehr langwierig; es erfordert für die Durchführung umfangreiche Kristallisationsanlagen und großen Wärmeverlust, schon ganz abgesehen von der benötigten Spezialapparatur. In diesem Zusammenhang sind in der einschlägigen Literatur mehrere Abänderungen des Verfahrens zu finden, die den Zweck verfolgen, es zu vereinfachen und zu beschleunigen. Verschiedenen Gründen zufolge haben aber alle diese Vorschläge keinen Anklang in den Betrieben gefunden.

Die Mängel obigen Verfahrens haben wir genauer feststellen können bei Gewinnung von Radium aus dem radiumaktiven Erz von Tuja-Mujun (Ferganagebiet) auf den Versuchswerken der U.d.S.S.R. Dies hat uns veranlaßt, Wege und Mittel ausfindig zu machen, die es ermöglicht haben, den Arbeitsgang der entsprechenden Abteilung der Werke intensiver zu gestalten. Das zu bearbeitende Erz weist bei verhältnismäßig niedrigem Radiumgehalt (etwa 5–8 mg pro Tonne Erz) einen mehrere Prozente ausmachenden Bariumsulfatgehalt auf. Dieses Barium wandert zum größten Teil mit in das radiumaktive Chlorid. Infolgedessen gelangten zuweilen in die Abteilung für fraktionierte Kristallisation unserer Werke radiumhaltige Chloride mit einem Radiumgehalt von bedeutend weniger als 100 mg pro Tonne trockener Salze. Die Aufarbeitung eines derartigen Materials durch das angedeutete Verfahren würde sich zu teuer und zu langwierig gestalten.

Die Aufgabe, das Verfahren zu vereinfachen, ist von uns gelöst worden, indem wir die Kristallisation in der Kälte und in ganz einfacher und billiger Anlage durchgeführt haben.

Die vorangegangene Forschungsarbeit hat zunächst festgestellt, daß eine Beimischung von Calciumchlorid die Löslichkeit von Bariumchlorid in Wasser stark herabdrückt, und daß durch Hinzufügen von starker Calciumchloridlösung zur Bariumchloridlösung, je nach der Menge der ersteren, fast das gesamte Bariumsalz „ausgesalzt“ werden kann, und zwar sowohl in saurer wie auch in neutraler Lösung. Ferner hat es sich erwiesen, daß das Gleichgewicht des Systems: Wasser-Calciumchlorid-Bariumchlorid, das durch den Ing. J. Wilniansky im Werklaboratorium studiert worden ist, sich durch die Kurve in Fig. 1 ausdrücken läßt, in der die Isothermen für die Temperaturen von 0° und 25° angesehen sind. Das Gleichgewicht des Diagramms ist für 1000 ccm Wasser umgerechnet.



Ganz ähnliche Kurven erhielten wir auch für die Systeme Wasser-Aluminiumchlorid-Bariumchlorid und Wasser-Ferrichlorid-Bariumchlorid. Folglich können auch diese Salze für das Ausfällen von Bariunchlorid aus wässrigen Lösungen Anwendung finden.

Im weiteren Verlauf der Versuche haben wir festgestellt, daß der Anreicherungskoeffizient für Radium bei Ausscheidung eines Teils des radiumhaltigen Bariumchlorids in fester Phase nur von der Menge des auskristallisierten Chlorids abhängig ist und nicht von dem Mittel, durch das Kristallisation herbeigeführt wurde. Wir haben nämlich die Lösung von radioaktivem Bariumchlorid mit verschiedenen Fällungsmitteln be-

arbeitet, wie Calciumchlorid, Aluminiumchlorid und Salzsäure, und auch die Lösungen bis zu verschiedenen Sättigungsgraden eingedampft; jedesmal ist eine größere oder kleinere Menge Bariumchlorids auskristallisiert. Messungen der Radioaktivität des ausgeschiedenen Salzteiles haben erwiesen, daß, je geringer dessen Verhältnis

der Aufarbeitungsprozeß der armen radiumhaltigen Chloride bedeutend schneller und unter viel einfacheren Bedingungen vonstatten gehen werde, als unter Zuhilfenahme von aufeinanderfolgenden Eindampfungen und Abkühlungen. Als Fällungsmittel haben wir Calciumchlorid gewählt, da Aluminiumchlorid und Ferrichlorid weniger beständige Salze sind, die die Neigung haben, durch Hydrolyse leicht basische Salze zu bilden.

Die Verwirklichung des Verfahrens in fabrikmäßigem Maßstabe hat alle unsere Annahmen über die Vorzüge des Verfahrens glänzend bestätigt.

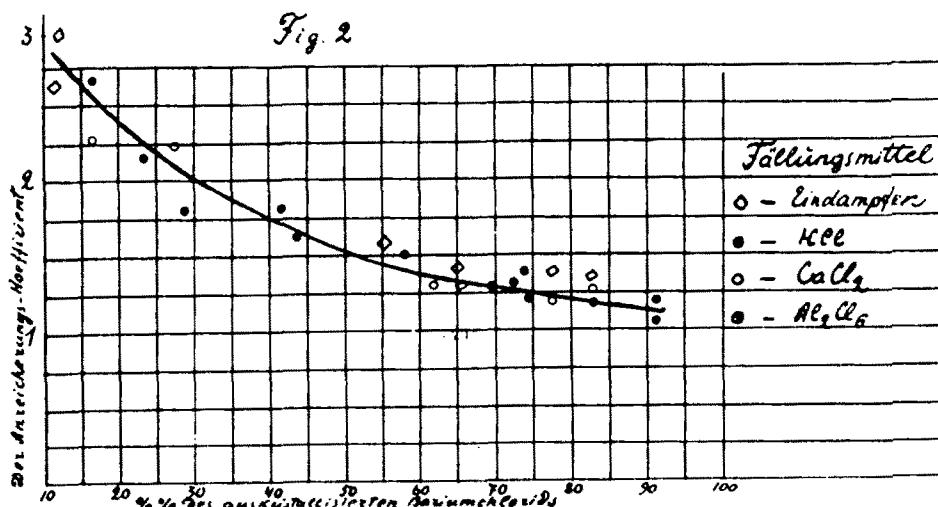
Der Prozeß spielte sich ab in neutraler Lösung. Als Kristallisationsgefäß benutzten wir einfache Holzbottiche geringen Inhalts. Das Betriebschema des Verfahrens veranschaulicht die Fig. 3.

Die Radium-Bariumchloride gelangten in Kessel Nr. 0, wo sie in kaltem, von löslichen Sulfaten befreitem Wasser gelöst wurden. Der Lösungsprozeß wurde durch Rühren beschleunigt, um eine für die gegebene Temperatur dem Sättigungszustande möglichst angenäherte Lösung zu erhalten. Dieser Lösung wurde eine bestimmte Menge starker Chlorcalciumlösung (35–38° Bé) beigefügt. Die Menge der letzteren wird unter Zugrundelegung der Gleichgewichtskurve, Fig. 1, bestimmt und zwar derart, daß höchstens  $\frac{1}{3}$  des gesamten im Kessel befindlichen Bariumchlorids ausgefällt wurde.

Die Ausscheidung und das Absitzen des Bariumchlorids erfolgt sehr rasch. Nach Absitzen wird die klare Flüssigkeit in das darunter befindliche Gefäß Nr. — 1 abgehebelt, die Kristalle werden auf Nutschen abgesaugt, gewogen und in das Gefäß Nr. + 1 gebracht, wo sie wiederum gelöst werden. Die ganze Operation, abgesehen vom Lösen der Kristalle für den Kessel Nr. 0, die in einem gesonderten Gefäß vorgenommen werden kann, dauert nicht mehr als 5 Minuten, bei Beschickung des 0-Kessels mit 100 kg Chlorid.

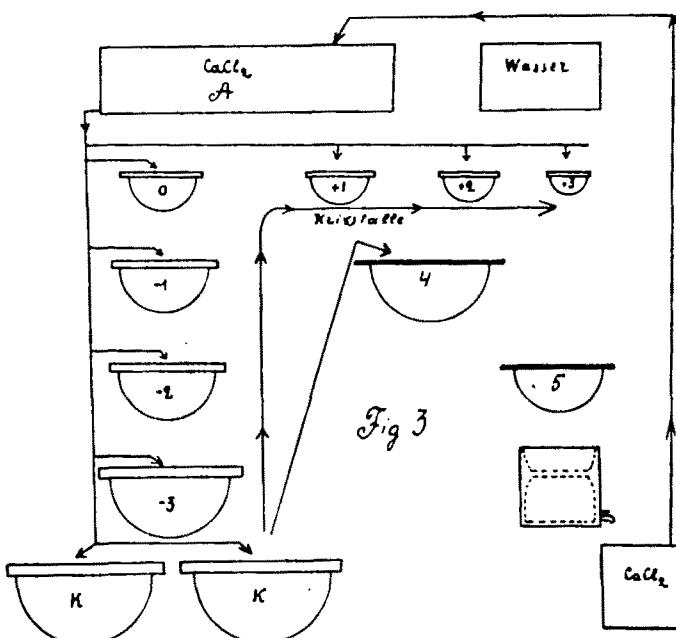
Der in den Behälter — 1 überführten Lösung wird eine abgemessene Menge  $\text{CaCl}_2$  beigefügt, die wiederum ein Drittel des nach der ersten Fällung in Lösung gebliebenen Bariumchlorids ausfällen soll. Das Calciumchlorid wird einem zentralen Behälter entnommen, der im Diagramm mit A besonders gekennzeichnet ist. Die Lösung, die ihren Umfang vergrößert hat, wird nach dem Absitzen, wie oben, in den größeren Behälter Nr. — 2 gebracht, die abgesaugte und abgewogene Kristallfraktion dagegen in den Kessel Nr. 0. Die durch Auflösen der Kristalle im Behälter Nr. + 1 erhaltene Lösung wird wiederum mit  $\text{CaCl}_2$ -Lösung bearbeitet, wie in den früheren Gefäßen. Die Kristalle gelangen von hier nach +2, die Lösung nach 0. Auf diese Weise sammelt sich im 0-Kessel eine Lösung an, die aus der Lösung von +1 und den Kristallen von — 1 besteht, welche beide gleiche Aktivität aufweisen, die der der Ausgangschloride gleich ist. Die Gesamtmenge der Chloride im Kessel ist aber kleiner geworden als bei der ersten Beschickung und sie wird durch eine entsprechende Menge frischer Chloride vervollständigt. Die Kristalle werden gelöst, und der Kreislauf beginnt von neuem.

Fig. 2



zu der in Lösung gewesenen Gesamtmenge ist, die Kristalle desto reicher an Radium, im Verhältnis zum ursprünglichen Material sind. Die Zahl, die ausdrückt, wieviel mal stärker die Radioaktivität des ausgefällten Salzes ist, d. h. der Anreicherungskoeffizient der fraktionierten Kristallisation, war in allen Fällen praktisch gleich bei gleicher Menge des ausgefällten Salzes, ganz unabhängig von den Kristallisationsursachen. Diese Abhängigkeit drückt die Kurve in Fig. 2 aus.

Die Kurve dieses Diagramms zeigt die Größe der Anreicherungskoeffizienten als Funktion der Menge in fester Phase ausgeschiedenen Bariumchlorids, ausgedrückt in Prozenten des gesamten in Lösung gewesenen



nen Salzes. Sie ist aufgebaut auf bestimmten Mittelwerten der für die Anreicherungskoeffizienten erhaltenen Zahlen.

Auf diese Weise ist es für uns klar geworden, daß es möglich ist, für die Durchführung der fraktionierten Kristallisation eine starke Lösung von Calciumchlorid zu benutzen. Es schien uns, daß durch dieses Verfahren

Gleichzeitig wird die Bearbeitung der Kristalle in der Plus-Reihe der Behälter fortgesetzt bis zum Ausgang aus Kessel +3, wo sie gesammelt und danach in ein weiteres ähnlich gebautes Kristallisationssystem gebracht werden. Die Anreicherung der Kopfkristalle an Radium wird im ersten System auf 12 bis 16 gebracht, je nach Menge des in den Kesseln gefällten Chlorids.

Die im Verlauf der aufeinanderfolgenden Fällungen vereinten Lösungen, die den Kessel —3 erreichen, gelangen von da in den mit K bezeichneten Behälter. Derartiger Gefäße werden mehrere aufgestellt, je nach Intensität des Betriebes. Dies sind die Kontrollkessel. Ehe die Lösung das System verläßt, wird sie von hier entnommen und im Laboratorium auf Radiumgehalt geprüft.

Falls der Gehalt nicht das Verlangte übertrifft, gelangt die Lösung von hier nach Behälter Nr. 4. Andernfalls wird eine hinreichende Menge  $\text{CaCl}_2$ -Lösung beigemengt, die nachträglich  $\text{BaCl}_2$  ausfällt, um die Aktivität der restlichen Lösung auf den gewünschten Grad zu bringen. Die in diesem Falle sich ergebende Kristallfraktion kommt in Kessel —3, und die nochmals auf Bariumgehalt geprüfte Lösung in Kessel Nr. 4.

Die dem Kristallisationsgang entnommenen Lösungen, die sich im Kessel Nr. 4 ansammeln, werden hier bis  $35^{\circ}$  Bé eingedampft, dann bis Zimmertemperatur abgekühlt und in das Kühlgefäß Nr. 5 gebracht. Dabei kristallisiert das in Lösung gegangene restliche Bariumchlorid. Dieses wird auf dem Filter abgepreßt und, da es sehr arm an Radium ist, als nützliches Nebenprodukt auf Lager gebracht, um auf Bariumpräparate verarbeitet zu werden. Die Lösung dagegen, die fast nur  $\text{CaCl}_2$ , neben ganz bedeutungslosen Mengen  $\text{BaCl}_2$ ,

enthält, kommt in das  $\text{CaCl}_2$ -Gefäß und gelangt von hier aus wieder in den Kreislauf als Fällungsmittel.

Es war nicht nötig, die  $\text{CaCl}_2$ -Lösung durch frische Lösung zu ergänzen, da sie sich nur in geringer Menge durch die dem Betrieb entzogenen Kristalle von  $\text{BaCl}_2$  verkleinerte. Dieser Verlust wurde aber ausreichend ersetzt durch diejenige Lösung, die aus einer anderen Abteilung kam, wo das Radium-Barium-Chlorid nach der Reinigung konzentriert und kristallisiert wurde, ehe es zur Abteilung für fraktionierte Kristallisation gelangte.

Das Kristallisationssystem wurde auf unseren Werken während ihrer ganzen Betriebsdauer aufrechterhalten. Es funktionierte tadellos sowohl in bezug auf die Geschwindigkeit wie auf die Qualität der Arbeit. Dies letztere hat seine Ursachen darin, daß dank dem von uns angewandten Kontrollsysten der „Schwanz-Lösungen“ und „Kopf-Kristalle“ die geringste Betriebsstörung ohne Verzug festgestellt werden konnte und durch Variierung der  $\text{CaCl}_2$ -Zusätze zur Verbesserung der ausgefällten  $\text{BaCl}_2$ -Menge sofort korrigiert werden konnte (laut Diagramm Nr. 2).

Trotzdem das Verfahren für die Bearbeitung von Mesothorium-Chloriden von uns nicht geprüft worden ist, besteht kein Zweifel, daß es in gleichem Maße auch für dieses Material verwendungsfähig ist<sup>1)</sup>. [A. 123.]

<sup>1)</sup> Das Verfahren ist in Belgien, Frankreich und England patentiert und in Deutschland und Amerika zum Patent angemeldet.

### Berichtigung.

In der Mitteilung von O. Loew über „Organische Stoffe der Urzeit“ ist in der Anmerkung 12 auf S. 1549 zu lesen: Über labiles Eiweiß, statt: Über labiles Fleisch.

### Versammlungsberichte.

#### Herbstversammlung des Institute of Metals

Derby, 6. bis 9. September 1927.

Vorsitzender: Sir John Deewrance.

Dr. L. Aitchison, Birmingham: „Über die Nichteisenmetalle im modernen Verkehr.“

Die Nichteisenmetalle werden dann herangezogen, wenn sie chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen, die von Eisen und Stahl nicht erfüllt werden. Die große Verwendung der Nichteisenmetalle und ihrer Legierungen ist besonders auf die hohe Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion, die gute Wärme- und elektrische Leitfähigkeit und das niedrige spezifische Gewicht zurückzuführen. Hierzu kommt noch die gute Möglichkeit der Kaltbearbeitung und die Einfachheit der Gießverfahren. Die Verwendung der Nichteisenmetalle mit Rücksicht auf die große Wärmeleitfähigkeit oder elektrische Leitfähigkeit wird am deutlichsten durch die Verwendung des Kupfers in elektrischen Anlagen klar. Die Wärmeleitfähigkeit des Kupfers wird in Verdampferrohren ausgenutzt. Die gute Beständigkeit gegen Korrosion ist eine besonders hervorzuhebende Eigenschaft des Nickels und seiner Legierungen. Kupfer-Nickel-Verbindungen eignen sich für Kondensorrohre. Kupferlegierungen zeichnen sich durch Korrosionsbeständigkeit aus. Dieses Metall wird daher mit Vorliebe für Kondensorrohre und Turbinenschaufeln verwendet. Vortr. verweist weiter auf die Verwendung des Kupfers für Geschützmetalle, sowie auf die Phosphorbronze-Gußstücke, die im Schiffbau starke Verwendung finden. Die Ausnutzung von Metallen mit viel geringerem spezifischen Gewicht als Stahl und Eisen bei gleichen mechanischen Eigenschaften wie die Eisenmetalle ist für den modernen Verkehr von großer Bedeutung. Aluminiumlegierungen werden in größerem Maße verwendet als die Magnesiumlegierungen und zwar sowohl als Guß- wie Walzmaterial. Es werden wohl zahlreiche Aluminiumgußlegierungen verschiedener Art, die sich auch mehr oder weniger ersetzen

können, verwendet, die Mehrzahl der gewalzten Werkstoffe wird aus Duraluminium hergestellt. Vortr. zeigt, wie durch Verwendung der Leichtlegierungen große Gewichtersparnisse erzielt werden können bei den Eisenbahnwagen, den Lebensmittelbehältern, weiter bei Straßenbahnwagen, Automobilen und Autoomnibussen. Aluminiumlegierungen werden auch für eine große Anzahl der Gußteile an den Automobilmotoren verwendet; im gewalzten Zustande dienen die Legierungen gleichfalls für viele Motorenteile sowie für Teile des Wagens. Ein anderes Gebiet, auf dem die Nichteisenmetalle jetzt immer mehr Verwendung finden, stellen die Lagermetalle dar. Diese sind verschiedener Zusammensetzung und haben als Grundlage Zinn, oder Blei, oder Kupfer. Hier können die Stahl- und Eisenlegierungen nicht mit den Nichteisen-Legierungen in Wettbewerb treten.

R. D. Jones, Cardiff: „Kupfer-Magnesium-Legierungen.“

Vortr. berichtet über eine gemeinsam mit dem inzwischen tödlich verunglückten Dr. W. T. Cook durchgeführte Untersuchung über das Verhalten von geschmiedeten Kupfer-Magnesium-Legierungen bei verschiedener Wärmebehandlung; die Arbeit schließt sich an eine frühere über das Verhalten der Kupfer-Magnesium-Gußlegierungen an. Die Untersuchungen wurden an Legierungen durchgeführt, die 99,87 bis 88,97% Magnesium und 0,03 bis 10,93% Kupfer enthielten. Der Siliciumgehalt schwankte zwischen 0,04 bis 0,07%, der Eisengehalt zwischen 0,03 bis 0,07%. Das einzige Schmiedeverfahren, das zur Anwendung kommen konnte, bestand in der Verwendung eines 5 Zentner schweren Dampfhammers. Kupferfreies Magnesium konnte mit dem Dampfhammer nicht kalt geschmiedet werden. Zum Anwärmen wurde eine große gasgefeuerte Muffel verwendet. Die Untersuchungen zeigen die Wichtigkeit der Einhaltung einer genauen Schmiedetemperatur, besonders für den Einfluß auf die Dehnung und Querschnittsverminderung. Schmieden bei zu tiefen Temperaturen erfordert schwerere Hammergewichte, längere Zeit und öfteres Erhitzen. Ist die Anfangstemperatur zu hoch, so tritt leicht Verbrennen ein. Zeigt eine Legierung die Neigung zum Verbrennen, daun