

## Die technische Gewinnung des Protactiniums.<sup>1)</sup>

Von Dr. G. GRAUE und Dr. H. KÄDING.

(Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Eingeg. 28. Juni 1934.)

Das Protactinium wurde im Jahre 1917 von *Hahn* und *Meitner*<sup>2)</sup> und gleichzeitig von *Soddy* und *Cranston*<sup>3)</sup> in der Uranpechblende entdeckt. Es hat die Ordnungszahl 91 und steht im Periodischen System in der fünften Gruppe als Homologes des Tantals. Seine Auffindung erfolgte in der Weise, daß zur Pechblende Tantalsäure zugefügt und nach dem Aufschluß wieder aus der Lösung abgeschieden wurde. Dabei fiel gleichzeitig die neue, gesuchte radioaktive Substanz mit aus. Aus den so erhaltenen angereicherten Präparaten konnten *Hahn* und *Meitner* schon damals einige chemische Eigenschaften und vor allen Dingen die radioaktiven Konstanten des neuen Elementes angeben. Lediglich die Halbwertszeit wurde erst später genauer bestimmt. *Walling* ermittelte hierfür den Wert  $T = 20\,000$  Jahre; eine neuere Bestimmung *v. Große* ergab 32 000 Jahre.

Das Protactinium wurde trotz dieser großen Lebensdauer deshalb erst so spät entdeckt, weil der Zerfall des Urans in die Radiumreihe und die Actiniumreihe nicht in gleichem Ausmaße vor sich geht, sondern 96 bis 97% der Uranatome sich in die Radiumreihe umwandeln, während nur 3 bis 4% in die Actiniumreihe zerfallen. Die in der Natur vorhandene Menge des Elementes ist deshalb noch geringer als die des Radiums. 1 t Uran, die etwa 2 t guter Pechblende entspricht, enthält 200 mg Protactinium und 340 mg Radium. Zum Vergleich sei hier angegeben, daß der Hafniumgehalt des Zirkons etwa 1% beträgt, während gute Rheniumminerale in der Tonne etwa 1 g enthalten.

Das Protactinium ist wichtig für die radioaktive Forschung als die direkte Muttersubstanz des Actiniums und als Anfangsglied der Actiniumreihe, deren Stellung zu den übrigen Reihen bis heute noch immer nicht ganz geklärt ist. Für den Chemiker liegt die Bedeutung des Protactiniums darin, daß seine Reindarstellung die genaue Festlegung der chemischen Eigenschaften dieses zweithöchsten Gliedes des Periodischen Systems erlaubt. Wichtig ist seine Atomgewichtsbestimmung, weil hier mit Aufklärung über die Frage der Atomgewichte der verschiedenen Bleiisotope gewonnen werden kann. Die Frage des Atomgewichts, vermutlich 231, wird auch noch dadurch interessant, daß es tiefer liegt als das seines nächst niedrigen Nachbarn, des Thoriums (Atomgewicht 232,1), so daß zu den drei schon bekannten Anomalien Argon-Kalium, Tellur-Jod, Kobalt-Nickel als vierte Thorium-Protactinium hinzukommt.

Einige Jahre nach der Entdeckung des Protactiniums führte *v. Große*<sup>4)</sup> im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie die Reindarstellung der ersten Milligramme durch. Als Ausgangsmaterial dienten ihm Präparate der ersten Untersuchungen von *Hahn* und *Meitner*, die schon auf das 50fache angereichert waren, späterhin auch Rückstände der Joachimstaler Radiumfabrikation. Die ersten waren, wie erwähnt, mit Tantalsäure als Träger gewonnen worden. Nun hatte schon *Mendelejeff*<sup>5)</sup> vorausgesagt, daß das Pentooxyd des dem Tantal homologen Elementes basische Eigenschaften besitzen müsse, im Gegensatz zum Tantalpentooxyd selbst. Von diesen und ähnlichen Gedankengängen ausgehend konnte *v. Große* unter Benutzung der Tantalähnlichkeit zum ersten Male das Protactinium rein darstellen. Er benutzte dabei nicht mehr Tantal als Träger, sondern das basische Zirkon, mit dessen Phosphat das Protactinium aus den Lösungen abgeschieden wird. Bei einem alkalischen Aufschluß bildet sich dann wasserunlösliches Zirkonooxyd. Gleichzeitig mit ihm bleibt das Protactiniumpentooxyd zurück, während vorhandenes Tantal zum großen Teil als Alkalitantalat in Lösung geht. Die Trennung des Zirkons vom Protactinium erfolgt dann durch fraktionierte Kristallisation des Zirkonoxichlorids aus Salzsäure, wobei das Protactinium in das Filtrat geht.

<sup>1)</sup> Vgl. auch Naturwiss. 22, 386 [1934].

<sup>2)</sup> Ebenda 6, 324 [1918]. Physikal. Ztschr. 19, 208 [1918].

<sup>3)</sup> Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A, 94, 384 [1918].

<sup>4)</sup> Naturwiss. 15, 766 [1927]. Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 238 [1928].

<sup>5)</sup> Ann. Suppl. 133—229 [1871].

Vor einigen Jahren begannen wir mit der Herstellung größerer Protactiniummengen aus Rückständen der Joachimstaler Radiumfabrikation, deren Ankauf für das Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht wurde. In diesen finden sich etwa 50% des in der Pechblende ursprünglich vorhandenen Protactiniums<sup>6)</sup>.

Nach unseren Analysen einer Durchschnittsprobe waren in dem vorliegenden Material etwa 950 mg Protactiniumelement vorhanden. Diese Zahl stellt aber wegen der stark schwankenden Zusammensetzung der Rückstände keinen Absolutwert dar.

Die Kontrolle über das Verhalten des Protactiniums während des ganzen Verfahrens erfolgte durch die Messung seiner charakteristischen  $\alpha$ -Strahlung. Erst zum Schluß konnten auch  $\gamma$ -Messungen erfolgen. Eine Schwierigkeit besteht darin, daß in dem Material eine ganze Reihe anderer radioaktiver Atomarten enthalten sind, deren durchdringende Strahlung noch dazu teilweise erheblich stärker ist. Nach dem Flußsäure-Sulfat-Verfahren von *Hahn* und *Meitner*<sup>7)</sup> gelingt ihre Entfernung aus den zu untersuchenden Proben aber leicht und quantitativ.

Der technische Gang des Verfahrens war folgender: Unser Material mußte aufgeschlossen und das Protactinium an seine Trägersubstanz Zirkon gebunden werden. Dann erfolgte die Entfernung der Verunreinigungen — vorwiegend Eisen, Kieselsäure und Blei — unter möglichst geringen Protactiniumverlusten. Schließlich war das Protactinium wieder vom Zirkon zu trennen.

Technisch wäre es erwünscht gewesen, zunächst eine Schwefelsäurebehandlung vorzunehmen und so das Eisen zu entfernen. Zahlreiche Vorversuche zeigten aber, daß dabei trotz Zusatz von Phosphorsäure beträchtliche Mengen des Protactiniums in Lösung gingen, und daß seine Wiederauflösung praktisch nicht möglich war. Damit schied die Behandlung mit Schwefelsäure aus. Schließlich erwies es sich als praktisch, zunächst alkalisch unter Einhaltung bestimmter Bedingungen aufzuschließen und so die Kieselsäure weitgehend zu entfernen. Gleichzeitig wurde dadurch der Rückstand in reaktionsfähige Form gebracht, so daß eine Entfernung von Eisen und Blei mit Salzsäure im Anschluß an den Aufschluß erfolgen konnte.

Der alkalische Aufschluß erfolgte durch Anröhren des feuchten Materials in 45 Partien von 150 kg mit je 70 kg Äztnatron. Gleichzeitig wurde etwas Zirkon als Trägersubstanz für das Protactinium zugesetzt. Sofort beim Zusatz des Alkalies setzte unter starker Erwärmung die Reaktion ein. Das Reaktionsgut, das trocken und krümelig wurde, wurde dann in einem Muffelofen auf etwa 600° erhitzt. Höhere Temperaturen wurden vermieden (Bildung von schlecht löslichen Silikaten bzw. Gläsern). Nach einigen Stunden wurde das Ofengut mit möglichst wenig Wasser in einer Kugelmühle angerührt (nicht zu viel Wasser, da sonst ein Teil der gelösten Substanz wieder ausfällt). Dann wurde auf großen Filterpressen filtriert und gewaschen. Es gelang, 30% des

<sup>6)</sup> O. Hahn, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Phys.-math. Kl. 1927, S. 275. <sup>7)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1821 [1919].

<sup>8)</sup> Die Verarbeitung der großen Materialmengen war nur in einem Betrieb möglich, der für derartige Spezialaufgaben eingerichtet ist. Sie erfolgte in den Oranienburger Werken der Deutschen Gasglühlicht Auergesellschaft, wo uns die Herren Dr. Hörnes und Dr. Otto in der liebenswürdigsten Weise behilflich waren.

Gesamtgewichts in Lösung zu bringen und so zu entfernen. Die Verluste an Protactinium betragen weniger als  $\frac{1}{2}\%$ .

Der aufgeschlossene Rückstand wurde nun zur **Entfernung von Eisen und Blei** in Partien von 200 kg in Eichenholzbottichen von je 2 m<sup>3</sup> Inhalt mit je 600 kg roher Salzsäure versetzt und nach dem Verdünnen erwärmt. Um das Zirkon und mit diesem das Protactinium in unlöslicher Form zu halten, wurde Phosphorsäure hinzugefügt; trotzdem betragen die Protactiniumverluste bei dieser Salzsäurebehandlung etwa 5%. Das Gewicht des Materials sank auf 1200 kg. Eine Wiederholung der Alkali- und Salzsäurebehandlung verringerte dann das Gewicht auf 480 kg, die noch 90% des ursprünglich vorhandenen Protactiniums enthielten. Wir brauchten für diese Reaktionen etwa 5 t Ätznatron und 20 t rohe Salzsäure.

Nunmehr sollten Zirkon und Protactinium in Lösung gebracht und dann mit Phosphorsäure gefällt werden, um so die noch vorhandenen Verunreinigungen möglichst weitgehend abzutrennen. Die noch vorhandene Materialmenge war für einen neuen Aufschluß im Muffelofen nicht groß genug, es wurde deshalb im Eisenkessel mit der 5fachen Menge Ätznatron geschmolzen, gut ausgewaschen und dann mit konzentrierter Salzsäure einige Tage auf dem Wasserbade erhitzt, um die restliche Kieselsäure in filtrierbare Form zu bringen. In Lösung gingen fast alles Eisen, der größte Teil des Zirkons und 70% des Protactiniums. Der geringe Rückstand bestand vorwiegend aus Kieselsäure und Zirkon sowie Spuren von Eisen u. a. und enthielt noch auffallend viel (200 mg) Protactinium. Zur **Entfernung der Kieselsäure** wurde der aktive Rückstand zunächst in einem Bleibottich mehrmals mit Flußsäure abgeraucht; dann wurde mit Schwefelsäure die Flußsäure vertrieben und schließlich mit Natronlauge das Hydroxyd gefällt, das sich nach gründlichem Auswaschen glatt in Salzsäure löste.

Somit lag das gesamte Material in salzsaurer Lösung vor; aus dieser sollten nun Zirkon und Protactinium durch Fällung mit Phosphorsäure abgeschieden werden. Die **Zirkonphosphatfällung** gilt als eine sicher und quantitativ verlaufende Reaktion; im vorliegenden Falle versagte sie. Selbst bei sehr großem Phosphatüberschuß fiel kein Zirkon aus; im Gegenteil löste sich ausgefälltes Phosphat, das wir unserer Lösung zusetzten, sofort wieder auf. Die Ursache bildete die dreierstige Form des in großer Menge vorhandenen Eisens. Dieses wurde deshalb durch Kochen mit Eisenabfällen in die zweiwertige Form überführt. Mit der so entstandenen Lösung (etwa 15 m<sup>3</sup>) ging die Fällung glatt — in großen Schalen mit je 700 l Inhalt in 10%iger Salzsäure bei 80°. Der sehr voluminöse Niederschlag wurde durch fünf- bis sechsmaliges Dekantieren mit etwa 2%iger Salzsäure gewaschen. Dann wurde abgesaugt und getrocknet. Etwa 30 Fällungen waren so erforderlich und ergaben 50 kg trocknes, allerdings noch stark, besonders mit Eisen, Blei und Titan verunreinigtes Phosphat. Der Protactiniumverlust bei der Phosphatfällung betrug wieder etwa 5%; die Aufarbeitung wäre bei den großen Filtratmengen zu schwierig gewesen.

Der weitaus größte Teil des Ausgangsmaterials war jetzt entfernt. Die **Trennung des Protactiniums von seiner Trägersubstanz Zirkon** erfolgte zunächst durch **fraktionierte Kristallisation**. Nach v. *Große*<sup>10)</sup> kristallisiert aus stark salzsaurer Lösung das Zirkonoxychlorid inaktiv aus, während das Protactinium mit den vorhandenen Verunreinigungen sich im Filtrat anreichert.

<sup>10)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 238 [1928].

Zirkon und Protactinium mußten also wieder in salzsaurer Lösung gebracht werden; dazu war die Entfernung der Phosphorsäure erforderlich. Das Phosphat wurde deshalb mit Ätznatron geschmolzen, gut ausgewaschen und das nun erhaltene Hydroxyd in Salzsäure gelöst. Diese Lösung wurde auf acht großen Steinzeugschalen mit je 60 l Inhalt eingedampft, wobei nach und nach etwa 50 kg feuchtes Oxychlorid erhalten wurden. Bei langerem Eindampfen der salzsauren Lösung traten aber schleimige Hydrolyseprodukte auf, die beträchtliche Mengen Protactinium festhielten. Erst als wir die Kristalle mehrmals wieder auflösten, die schleimigen Produkte absitzen ließen bzw. abzentrifugierten und die klaren Lösungen erneut kristallisierten, gelang es schließlich, 45 kg Zirkonoxychlorid zu erhalten, die einigermaßen frei von Protactinium waren.

Wegen der Kostbarkeit der angereicherten Präparate war es nun nicht mehr angängig, im technischen Betrieb zu arbeiten. Die weitere Anreicherung der noch immer sehr erheblichen Mengen des Hauptpräparates (3 kg Zirkonoxyd und Verunreinigungen) erfolgte deshalb im Laboratorium des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie. Dort wurde auch das vorher erhaltene, schwach aktive Oxychlorid von 45 kg einer endgültigen Reinigung unterworfen.

Die Verunreinigungen in den Filtraten der Oxychloridkristallisationen, vorwiegend Eisen und Titan, machten nach einiger Zeit eine weitere Kristallisation unmöglich. Ihre Entfernung erfolgte durch **Phosphatfällung** aus 10%iger Salzsäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd. Die Verluste an Protactinium stiegen bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd, konnten aber jetzt bei den geringeren Filtratmengen durch Zusatz von etwas Zirkon und erneute Filtration erheblich zurückgedrängt werden.

Der **Aufschluß der Phosphate** erfolgt gewöhnlich, selten vollständig, durch Schmelzen mit Alkalicarbonat und erfordert, daß das sehr voluminöse Phosphat zunächst sorgfältig getrocknet wird. Das bei der Schmelze anfallende Oxyd läßt sich außerdem in Salzsäure nur schlecht lösen und muß deshalb mit Schwefelsäure oder Bisulfat aufgeschlossen werden. Da aber das Oxychlorid kristallisiert werden sollte, mußte sorgfältig auf Abwesenheit von Sulfat geachtet werden, da schon Spuren zur Ausfällung basischer, protactiniumhaltiger Sulfate führen.

Nun gibt *de Boer* an, daß sich Zirkonphosphat in Flußsäure<sup>11)</sup> und organischen Säuren<sup>12)</sup> lösen und aus diesen Lösungen durch Natronlauge als Hydroxyd fällen läßt. Indessen erfolgt, wie wir fanden, auch ohne Lösen der Umsatz glatt und quantitativ, wenn man zu dem feuchten Phosphat festes Ätznatron fügt; die Masse wird sofort unter sehr starker Wärmeentwicklung dünnflüssig. Es wird dann mit kochendem Wasser stark verdünnt und sofort filtriert. Das erhaltene Hydroxyd läßt sich gut filtrieren und löst sich nach dem Auswaschen glatt in Salzsäure. Die so erhaltenen salzsauren Lösungen gaben nach häufigem Umkristallisieren (s. o.) schließlich weitere 5 kg nahezu inaktive protactiniumfreie Kristalle. Gleichzeitig waren über 700 mg Protactinium an etwa 1,5 kg Substanz gebunden.

Eine weitere Anreicherung auf dem bisher benutzten Wege erwies sich nunmehr als völlig unmöglich, denn die salzsauren Lösungen trübten sich schon nach kurzem Erhitzen, und die mitgenommenen Protactiniummengen wurden immer größer. Nun kann

<sup>10)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 144, 119 [1925].

<sup>11)</sup> Ebenda 150, 210 [1926]; 165, 10 [1927].

man wohl nach langem Erhitzen, besonders bei der unvermeidbaren Anwesenheit von Alkali<sup>12)</sup> und Eisen-salzen<sup>13)</sup>, die auftretende Trübung allein durch Hydrolyse des Zirkons erklären; doch ließen das immer frühere Auftreten dieser Hydrolyse und das Ansteigen der mitgenommenen Protactiniummengen vermuten, daß sich in den Lösungen außer dem Protactinium auch noch eine andere Substanz angereichert hatte, die stark zur Hydrolyse neigt, insbesondere Tantal, und obgleich *v. Große*<sup>14)</sup> sagt, „die Chemie des Tantals und Protactiniums sei so verschieden, daß das Problem einer Tantal-Protactinium-trennung überhaupt nicht auftauche“, so ergab die nähere Untersuchung doch, daß in unseren Präparaten neben großen Mengen Zirkon nicht unbeträchtliche Mengen Tantal (Niob) enthalten waren.

Zunächst muß diese Tatsache befremden. Denn einmal sollte Tantal bereits bei den alkalischen Aufschlüssen in Lösung gegangen sein, ferner wird reine Tantalsäure durch Phosphorsäure aus saurer Lösung bekanntlich nicht gefällt. Allerdings deuten schon die recht widerspruchsvollen Angaben der Literatur darauf hin, daß hier nur recht schwer übersehbare Verhältnisse vorliegen. So gehen<sup>15)</sup> Niob und Tantal bei der Carbonatschmelze durchaus nicht quantitativ in Lösung, besonders nicht, wenn ein Bodenkörper vorliegt. Außerdem ist es wichtig, die Carbonatschmelze in kaltem Wasser zu lösen, unser Aufschluß aber erfolgte mit Natronlauge in der Hitze. Ferner ist bereits bekannt<sup>16)</sup>, daß zur Trennung des Titans von Niob und Tantal die Fällung des Phosphats nicht in Frage kommt, und man kann wohl annehmen, daß für Zirkon das gleiche gilt. Übereinstimmend damit fand *de Boer*<sup>17)</sup>, daß bei der Phosphatfällung Tantal zum Teil mit dem Zirkon ausfällt. Eine große Anzahl von Versuchen hat uns dann gezeigt, daß die uneinheitlichen Angaben der Literatur jeweils durchaus gelten. Liegt aber ein großer Überschuß eines anderen Körpers vor (z. B. Zirkon), so bleibt das Tantal beim Niederschlag. Ähnliche Verhältnisse liegen auch beim Titan und Thorium vor, die bis zum Schluß in unseren Gemischen vorhanden waren, obwohl man annehmen sollte, daß sie bei der Phosphatfällung gleichfalls längst entfernt worden wären.

Die gleichzeitige Anwesenheit von Protactinium und Tantal in den angereicherten Lösungen deutet auf eine Ähnlichkeit ihrer chemischen Eigenschaften hin, genau wie die Tatsache, daß die Entdeckung des Elementes dadurch erfolgte, daß das Protactinium aus Uranerzen durch Tantalsäure abgeschieden wurde. Später konnten *Hahn* und *Meitner* auf diese Weise Präparate herstellen, die gegenüber den Ausgangsmaterialien auf das 15000fache angereichert waren. Daher auch die starke Protactiniumaktivität des schon oben erwähnten salzsäureunlöslichen Rückstandes, den wir erhalten, als wir unser Material für die erste große Phosphatfällung in Lösung bringen wollten. Sie beruht darauf, daß beim Dampfen der konzentriert salzsäuren Lösung zur Abscheidung der Kieselsäure gleichzeitig Tantal und damit auch Protactinium ausfiel. In einer zurück behaltenen Probe konnten wir solches späterhin nachweisen.

In den angereicherten Endlösungen erhielten wir folgende typische Reaktionen<sup>18)</sup>, die dem Tantal und dem Protactinium gemeinsam zukommen. Sie beruhen alle darauf, daß das Tantal und auch das Protactinium durch Hydrolysereaktionen ausfällt werden.

Setzen wir z. B. einer schwach salzsäuren Lösung unseres Substanzgemisches soviel **Bromwasserstoffäure** hinzu, daß eine etwa 30%ige Säure entstand, so bildete sich beim Erwärmen ein flockiger, sehr voluminöser Niederschlag, der im wesentlichen aus Tantal bestand und fast das ganze Protac-

<sup>12)</sup> *Ruer*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **43**, 295 [1905].

<sup>13)</sup> *E. H. Rodd*, Journ. Chem. Soc. **111**, 400, 404, 406 [1917].

<sup>14)</sup> *Naturwiss.* **20**, 362 [1932].

<sup>15)</sup> *Meyer u. Hauser*, Die seltenen Erden **289**. *O. Ruff u. E. Schiller*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **72**, 329 [1911]. *O. Hauser u. A. Levite*, diese Ztschr. **25**, 103 [1912].

<sup>16)</sup> *Roy D. Hall u. A. Smith*, Proc. Amer. Phil. Soc. **44**, 211 [1905]. <sup>17)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. **165**, 22 [1927].

<sup>18)</sup> Bei der langwierigen Ausarbeitung dieser Reaktionen leistete uns Dr. *O. Erbacher* wertvolle Hilfe.

tinum enthielt. Er war löslich in Wasser und überschüssiger Oxalsäure, dagegen unlöslich in Mineralsäure. Diese Reaktion benutzten wir mit gutem Erfolg bei der Aufarbeitung von Zirkonoxychloridkristallen, aus denen das Protactinium sich durch Umkristallisation nicht entfernen lassen wollte.

Dem Tantal weitgehend ähnlich verhält sich das Protactinium auch gegen **Oxalsäure**. Aus schwach saurer Lösung erhielten wir aus 10,6 g Substanz mit 110 mg Protactinium einen Niederschlag von 540 mg mit 98 mg Protactinium. Dieser Niederschlag war im Überschuß des Fällungsmittels löslich.

Aus einer Lösung von Tantalsäure in konz. **Schwefelsäure** fällt bekanntlich beim Verdünnen und Erhitzen die Tantalsäure zum größten Teil wieder aus. Wir benutzten auch diese Reaktion, um das Protactinium weiter anzureichern und erhielten dabei aus 1,9 g Substanz 268 mg eines Präparates, das 247 mg Protactiniumpentoxyd enthielt, also über 90%ig war. Diese Reaktion zeigt wohl besonders deutlich die weitgehende Ähnlichkeit zwischen Protactinium und Tantal. In ähnlicher Weise erhielten wir stark protactiniumhaltige Niederschläge beim Erhitzen schwefelsaurer Lösungen im Autoklaven auf 160°.

**Schweflige Säure** fällt aus schwefelsaurer Wasserstoffsuperoxydlösung Tantalsäure aus. Wir versuchten, ob wir auch auf diesem Wege zu einer weiteren Anreicherung des Protactiniums gelangen könnten. Tatsächlich erhielten wir z. B. aus einem Präparat, das in 10%iger Schwefelsäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelöst war und 4,3 g Substanz mit 106 mg Protactiniumelement enthielt, einen Niederschlag von 166 mg, der neben Niob und Tantal 60 mg Protactinium enthielt.

Auch bei der bekannten **Gerbsäurereaktion**<sup>19)</sup> auf Tantal und Niob fiel das Protactinium mit dem voluminösen Niederschlag aus saurer Lösung aus. So erhielten wir aus 6,7 g Substanz mit 85 mg Protactinium einen Niederschlag, der in 124 mg 78 mg Protactinium enthielt. In ähnlicher Weise erhält man recht gute Anreicherungen auch mit **Sebacinsäure**<sup>20)</sup>.

Alle diese Reaktionen zeigen, daß bei der Hydrolyse des Tantals auch das Protactinium mit ausfällt, während Zirkon fast restlos in Lösung bleibt. Auf der anderen Seite sei hier an die eben behandelte bereits von *v. Große* angegebene Reaktion erinnert, wonach bei der Hydrolyse des Zirkons aus salzsaurer Lösung zum Oxychlorid das Protactinium und, wie wir feststellten, auch das Tantal in Lösung bleibt. Erst wenn das Tantal in größeren Mengen vorhanden ist, und gleichfalls hydrolysiert, fällt auch das Protactinium mit dem Zirkon aus. Liegt also das Protactinium in einem Gemisch von Tantal und Zirkon vor, so findet es sich bei Hydrolysereaktionen immer beim Tantal, gleichgültig, ob Tantal oder Zirkon hydrolysiert wird.

In anderen Reaktionen tritt wieder der basische Charakter des Protactiniums stark hervor. Schmilzt man tantalhaltiges Zirkon-Protactinium mit Kaliumcarbonat, so geht das Tantal, wenigstens teilweise, in Lösung, während Protactinium quantitativ bei dem Rückstand bleibt.

Es gelingt ferner, bei vorsichtigem Schmelzen des Gemisches von Zirkon-Protactinium und Tantal mit Bisulfat eine klare Schmelze zu erhalten, die sich in kaltem Wasser zu einer milchig-getrübten Flüssigkeit lösen läßt. Gießt man diese in ein Gemisch von 20%iger Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd, so fallen Zirkon und Protactinium als weißer schlecht filtrierbarer Niederschlag aus, während Tantal größtenteils in Lösung bleibt.

Interessant ist auch das Verhalten des Protactiniums gegen konz. Ammoncarbonat. Bekanntlich kann man Zirkonhydroxyd in einem großen Überschuß von kaltem Ammoncarbonat lösen. Wir ließen nun protactiniumarmes, eben noch saures Chlorid unter Eiskühlung in Ammoncarbonat tropfen. Bei der tiefen Temperatur blieb die Kohlensäure fast restlos in der Lösung. Unter diesen Bedingungen gingen 12% Zirkon, aber nur 0,8% Protactinium in Lösung. Man kann daraus wohl schließen, daß der basische Charakter des Protactiniums schwächer ist, als der des Zirkons, da die anwesende Kohlensäure (wie beim Tantal) offenbar bereits zur Ausfällung des Protactiniums genügte.

<sup>19)</sup> *W. R. Schöller u. A. R. Powell*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **151**, 222 [1926].

<sup>20)</sup> *Smith u. James*, Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 281, 772 [1922].

Da unsere Lösungen tatsächlich beträchtliche Mengen von Tantal enthielten, standen wir vor dem Problem einer **Tantal-Zirkon-Protactinium-Trennung**. Ein brauchbares Kristallisierungsverfahren stand nicht zur Verfügung. Wir reichertes deshalb unter Benutzung der oben angeführten Reaktionen das Protactinium im Tantal an und trennten es dann von diesem wieder auf Grund seines **basischen** Charakters. Im stetigen Wechsel der Methoden gelang so eine fast restlose Abtrennung der Verunreinigungen. Zur weiteren Reinigung wurde das vorliegende Gemisch als Oxyd in Flußsäure gelöst und dann soviel Kaliumfluorid hinzugegeben, als für eine Kristallisation als **Kalium-Protactinium-Doppelfluorid** notwendig war. Als erste Fraktion erhielten wir 0,25 g Protactinium. Nach einer röntgenspektrographischen Aufnahme von Dr. Noddack enthält dieses Präparat kein Element zwischen Eisen und Uran. Es liegt also in chemisch reiner Form vor. Weitere 0,25 g, die auf gleiche Weise gewonnen wurden, enthalten noch Spuren von Zirkon, sind aber sicher über 99,5%ig. Weitere 200 mg sind noch etwas verdünnter.

Bei Versuchen mit schon sehr stark angereicherten Präparaten machten wir einige überraschende Beobachtungen. Das Protactinium verhielt sich nämlich in den nun vorliegenden Mischungsverhältnissen anders als bisher. Dabei traten die schon früher beobachteten Unterschiede beim Arbeiten in salzsaurer und schwefelsaurer Lösung noch stärker hervor. So fiel bei einer Phosphatfällung aus 15%iger Schwefelsäure alles Zirkon aus, nahm aber von 80 mg Protactinium nur 6,5 mg mit. Die restlichen 73,5 mg ließen sich im Filtrat mit Spuren von Eisen und Tantal glatt durch Ammoniak fällen. In einem anderen Fall fielen bei gleicher Säurekonzentration, aber bei Zusatz von Wasserstoffsperoxyd 75% des Zirkons aus und nahmen nur 25% des Protactiniums mit. Ganz anders ging die Reaktion in salzsaurer Lösung. Aus einer solchen, die 130 mg Protactinium enthielt, fielen 98% mit dem Zirkonphosphat aus. An reinen Protactiniumpräparaten stellen wir dann fest, daß das Protactinium durch Phosphorsäure nicht als Phosphat gefällt wird, sondern, daß die Fällung auf einer in der sauren Lösung eintretenden Hydrolyse beruht.

Auf jeden Fall zeigen diese Beobachtungen, wie vorsichtig man bei jeder Protactiniumreaktion sein muß, da es unerwartet je nach der Art und Menge der vorhandenen Verunreinigungen sein Verhalten weitgehend zu ändern scheint, eine Erfahrung, die ja auch schon beim Tantal vorliegt. Es ist darum nicht

sicher, ob jede der oben angegebenen Reaktionen für reines Protactinium gültig ist. Das muß erst an reinen Präparaten nachgeprüft werden.

Eine **Arbeitsvorschrift** zur Herstellung von Protactinium in wenigen Sätzen kann bisher nicht geben werden. Es erscheint denkbar, daß ein ganz anderer Weg als der von uns eingeschlagene auch zum Ziel führen kann. Wir selbst konnten bereits feststellen, daß das Protactinium sich aus den Rückständen von Joachimstal mit Thorium als Träger durch Subphosphat abtrennen läßt. Die Entfernung des Thoriums hätte dann durch Fluoridfällung zu erfolgen, wobei das Protactinium in das Filtrat geht. Ob dieser Weg praktisch durchführbar ist, bedarf natürlich noch weiterer Untersuchungen.

#### Zusammenfassung.

5,5 t trockner Rückstände der Radiumfabrikation aus Joachimstal mit einem Gehalt von 950 mg Protactinium wurden auf Protactinium verarbeitet. Als Trägersubstanz für dieses diente Zirkon, mit dessen Phosphat das Protactinium aus saurer Lösung ausfällt. Die Entfernung der vorhandenen Verunreinigungen, vorwiegend Eisen, Blei und Kiesel säure, erfolgte durch Behandlung mit Ätznatron und Salzsäure. Die Trennung des Protactiniums von der Trägersubstanz erfolgte zunächst durch Kristallisation des Zirkonoxychlorids aus salzsaurer Lösung, wobei das Protactinium sich im Filtrat anreichert. Im weiteren Verlauf der Arbeit ergab sich dann aber, daß dieser Weg allein nicht zum Ziele führte, da das Protactinium entsprechend seiner Stellung im Periodischen System eine starke Tantalähnlichkeit zeigt. Die endgültige Reinigung erfolgte durch wechselnde Anwendung von Zirkon- und Tantalreaktionen. Auf diese Weise wurden schließlich 700 mg Protactinium erhalten, von denen 500 mg in reiner Form vorliegen.

Herrn Prof. O. Hahn danken wir für die Anregung und das dauernde Interesse, das er dieser langwierigen Arbeit entgegenbrachte, vor allen Dingen aber auch für seine tatkräftige Unterstützung. Die Bereitstellung der erheblichen Geldmittel, die zur Durchführung der Untersuchung erforderlich waren, erfolgte durch die **Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft**, der an dieser Stelle dafür gedankt sei. [A. 87.]

## Über das Element 93.

Von Dr.-Ing. Ida NODDACK, Berlin.

(Eingeg. 10. September 1934.)

Vor etwa vier Monaten wurde in dieser Zeitschrift über die Lücken des Periodischen Systems berichtet<sup>1)</sup>. Am Schluß der Arbeit wurde auf die Möglichkeit der Entdeckung von Transuranen (d. h. Elementen, die im System auf das Uran folgen) eingegangen.

Wenige Wochen später erschienen zuerst in der Tagespresse, dann auch in der Fachliteratur Nachrichten, daß es zwei Forschern, Prof. Fermi in Rom und Ingenieur Koblisch in Joachimsthal, unabhängig voneinander gelungen sei, das Element mit der Ordnungszahl 93 zu entdecken.

Wir wollen uns zunächst mit den Angaben von Fermi<sup>2)</sup> beschäftigen. Fermi hat die Frage untersucht, ob man die von Curie und Joliot entdeckte sogenannte induzierte Radioaktivität, die beim Beschießen von Atomkernen mit  $\alpha$ -Strahlen entsteht, auch durch die Einwirkung von Neutronen hervorrufen kann.

Er brachte in ein Glasgefäß Berylliumpulver und Radiumemanation. Die Emanation emittiert  $\alpha$ -Strahlen, diese treffen auf die Atomkerne des Berylliums und lösen in ihnen Neutronen aus. Die Neutronen durchdringen

die Wände des Glasgefäßes und können auf in der Nähe befindliche Stoffe einwirken. Fermi brachte eine Reihe von Elementen in elementarer Form oder als Verbindungen in die Nähe seiner Strahlenquelle, ließ die Neutronen einwirken und setzte dann die bestrahlten Stoffe vor einen Geiger-Zähler. Zahlreiche Elemente sandten nach Bestrahlung mit Neutronen eine Zeitlang  $\beta$ -Strahlen aus, wiesen also in der Tat induzierte Radioaktivität auf<sup>3)</sup>. Auf die Hypothesen, die Fermi zur Erklärung der zum Teil recht verwickelten Erscheinungen aufstellt<sup>4)</sup>, soll hier nicht eingegangen werden, da uns nur ein Fall, die angebliche Entstehung des Elements 93, interessiert. Zum Studium der induzierten Radioaktivität des Urans brachte Fermi Uranylnitratlösung, die er von allen radioaktiven Zerfallsprodukten befreit hatte, in die Nähe seiner Neutronenquelle. Mit Hilfe des Geiger-Zählers konnte er zeigen, daß die Lösung durch die Bestrahlung radioaktiv geworden war und  $\beta$ -Strahlen aus-

<sup>1)</sup> I. Noddack, diese Ztschr. 47, 301 [1934].  
<sup>2)</sup> E. Fermi, Nature 133, 898 [1934].  
<sup>3)</sup> Natürlich wird nicht die Gesamtzahl der Atome des bestrahlten Stoffes radioaktiv, sondern nur eine unwägbare Menge, in diesem Fall einige hundert Atome.

<sup>4)</sup> E. Fermi, Nature 133, 757 [1934].