

Fortschritte in der Mikrochemie*)

IV. Radiochemie. Trennung von Elementen in unwägbarer Menge**)

Von Prof. Dr. OTTO ERBACHER, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Unter Radiochemie versteht man ganz allgemein die Chemie der radioaktiven Atomarten. Eine praktische Bedeutung von diesem Spezialgebiet der Chemie haben wohl fast ausschließlich die Methoden und Wege, die zur Isolierung und Reinigung der radioaktiven Atomarten führen. In letzter Zeit sind nun zu den bisher bekannten 44 natürlichen radioaktiven Atomarten noch einige hundert andere radioaktive Atomarten von fast allen chemischen Elementen hinzugekommen, die auf künstlichem Wege hergestellt werden können. Es dürfte daher eine Übersicht über die chemischen Methoden, die zur Isolierung und Reinigung der radioaktiven Atomarten führen, von Interesse sein. In dieser Übersicht sind die Trennungsmöglichkeiten bewußt nach der Art der Methode unter Anführung von Beispielen zusammengestellt, um auf diese Weise die in Frage kommenden Möglichkeiten für andere etwa vorkommende Trennungsprobleme aufzuzeigen.

Mit Ausnahme einiger natürlicher Atomarten besteht bis heute praktisch keine Möglichkeit, die radioaktiven Atomarten irgendwie in wägbarer Menge zu erhalten. Aus diesem Grunde liegt bei der Radiochemie in fast allen vorkommenden Fällen das Problem einer Trennung von Elementen in unwägbarer Menge vor. Die Analyse dieser unwägbarer Substanzmengen ist in einfacher Weise durch die beim radioaktiven Zerfall ausgesandten schnell bewegten Strahlenteilchen möglich.

Bei der folgenden Besprechung der Trennungsmethoden erfolgt zweckmäßig eine Unterteilung in zwei Hauptabschnitte, entsprechend dem vorliegenden Mengenverhältnis der zu trennenden Elementmischung. Im ersten Hauptabschnitt wird die Trennung eines Gemisches von Elementen behandelt, deren eines in wägbarer und das andere in unwägbarer Menge vorhanden ist. Der zweite Hauptabschnitt bringt die Trennung eines Gemisches, in dem beide Elemente in unwägbarer Menge vorliegen.

A. Gemisch: Wägbare — Unwägbare.

Wir nehmen vorerst im weiteren Sinne unwägbare Mengen als gegeben an, wenn Elemente in so winziger Menge in anderen Elementen enthalten sind, daß von einem gewichtsmäßigen Anteil nicht mehr gesprochen werden kann. Es handelt sich dann um die Trennung eines Gemisches von Elementen, deren eines in wägbarer und das andere in unwägbarer Menge vorliegt.

Die Bearbeitung wird sich danach richten, ob die Isolierung und völlige Reinigung des in wägbarer Menge vorliegenden Elements beabsichtigt ist — durch diesen Prozeß wird in der Regel zugleich eine starke Anreicherung des anderen in unwägbarer Menge vorliegenden Elementes bewirkt — oder ob die Isolierung des Elementes in unwägbarer Menge notwendig erscheint.

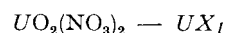
1. Isolierung bzw. Reinigung des Wägbaren und Anreicherung des Unwägbaren.

Bei diesem Problem haben wir mit zwei Möglichkeiten zu rechnen. Einmal kann es sich bei dem auszufällenden Niederschlag des gewichtsmäßig vorhandenen Elementes um oberflächenarme Kristalle handeln. Dann besitzt die Oberfläche praktisch keine Ladungen, die zur Adsorption von anderen in der Lösung befindlichen Ionen führen könnten. Oder aber es entsteht ein oberflächenreicher Niederschlag. Die an der ausgedehnten Oberfläche befindlichen Ladungen können dann u. U. eine mehr oder minder starke Adsorption gelöster Ionen bewirken.

a) Trennung durch Kristallisation des Wägbaren.

Diese Reinigungsart benutzt der Chemiker sehr häufig bei der Reindarstellung von chemischen Substanzen. Man bringt z. B. eine schwer lösliche Verbindung zum Kristallisieren, während die Begleitsubstanzen, die vom natürlichen Vorkommen oder von der Synthese herrühren, in Lösung bleiben. Die mit den Kristallen durch Flüssigkeitseinschlüsse und accessorische Einlagerung ausgeschiedenen geringen Verunreinigungen lassen sich durch Wiederholung der Kristallisation weiter entfernen. Sind die Mengen der Verunreinigungen auf diese Weise bis zu einer gewissen unteren Grenze vermindert worden, so interessiert ihr Vorhandensein den Chemiker nicht mehr. Als unterste Grenze darf man hier wohl praktisch das Verhältnis 10^{-6} annehmen, wie es bei den sog. garantiert reinen Reagentien erzielt wird.

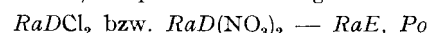
Die Praxis der radioaktiven Chemie zeigt weiterhin, daß die Abtrennung von gewichtslosen Elementmengen von einem wägbaren Element auf diesem einfachen Wege des Kristallisierens noch viel weitgehender möglich ist. Durch die folgenden Beispiele wird dies näher dargelegt. Dabei ist wichtig, daß dieser Prozeß nicht nur zur Reinigung des wägbaren Elements, sondern gleichzeitig auch zu einer starken Anreicherung des unwägbaren Elements führt.



Läßt man Uranylнитрат wiederholt durch Einengen der wäßrigen Lösung auskristallisieren, so bleibt dessen Folgeprodukt, das Thoriumisotop Uran X_1 , praktisch vollkommen in Lösung¹⁾, obwohl zu Beginn der Operation seine Gleichgewichtsmenge zu Uran gewichtsmäßig nur $1,5 \cdot 10^{-11}$ betrug. Das Uran wurde dadurch vom Uran X_1 befreit, andererseits vom Uran X_1 die größte Menge des Urans abgetrennt.



Die wäßrige Lösung von Mesothorchlorid wird mit konz. Salzsäure versetzt: Das Radiumisotop-Mesothor fällt fast vollständig als Chlorid aus, während das Thoriumisotop Radiothor in der Salzsäure gelöst bleibt²⁾. 1 mg γ -Strahlen-Äquivalent Radiothor (durch 5 mm Blei gemessen) entspricht etwa 10^{-6} g Thorium.



Wird das bei der Radiumfabrikation anfallende „Radioblei“, eine Mischung von Radium D mit viel inaktivem Blei, als Chlorid oder Nitrat, u. U. mit Salzsäure bzw. Salpetersäure auskristallisiert, so bleiben die Folgeprodukte, das Wismutisotop Radium E und das Polonium, in der Säure gelöst und werden auf diese Weise von der großen Menge des inaktiven Bleis und dem Radium D befreit³⁾. Die Gleichgewichtsmenge von Radium E bzw. Polonium zu Radium beträgt $7,9 \cdot 10^{-6}$ bzw. $2,2 \cdot 10^{-4}$.



Die konz. wäßrige Lösung von Radiumbromid wird mit konz. Bromwasserstoffsäure versetzt: das Radium fällt fast vollständig als Bromid aus, während Radium D sowie Radium E und Polonium in der Säure gelöst bleiben⁴⁾. Die Gleichgewichtsmenge von Radium D zu Radium ist $1,3 \cdot 10^{-2}$.

Diese Methode läßt sich aber leider nur in den Fällen mit gutem Erfolg anwenden, wo ein Mitreißen der unwägbaren Elemente nur durch Flüssigkeitseinschlüsse und accessorische Einlagerungen in Frage kommt. Denn nur diese zufälligen Einschlüsse lassen sich durch vorsichtiges Arbeiten weitgehend vermeiden. Anders liegt die Sache aber bei Elementgemischen, bei denen eine Einlagerung der Mikrokomponente auf Grund gesetzmäßiger Vorgänge erfolgt. Ein solcher gesetzmäßiger Einlagerungsvorgang ist die Mischkristallbildung, wobei zwei Stoffe in einem gemeinsamen Gitter auskristallisieren. Sie tritt dann ein, wenn die beiden Stoffe auch für sich

*) Beitrag III dieser Reihe, Pfeil, „Präparative Mikrotechnik“, s. diese Ztschr. 54, 161 [1941].

**) Nach einem Vortrag am 17. März 1941 im Colloquium des KWI. für Chemie.

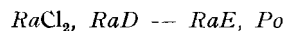
¹⁾ T. Godlewski, Philos. Mag. J. Sci. (6) 10, 45 [1905].

²⁾ D. K. Yovanovitch, J. Chim. physique 23, 1 [1926].

³⁾ K. A. Hofmann u. V. Wölfl, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1453 [1902].

⁴⁾ O. Erbacher, s. O. Hahn: Applied Radiochemistry, S. 102, Ithaca, New York 1936.

in gleichen Formen kristallisieren, wenn sie also isomorph sind. Dies gilt z. B. für alle Barium-Radium-Salze. Liegt keine Isomorphie vor, so kann noch ein anderer gesetzmäßiger Einlagerungsvorgang auftreten, nämlich ein Einbau infolge „innerer Adsorption“⁵⁾. In letzterem Falle spricht man von „anormalen Mischkristallen“, wenn sich die Anlagerungssysteme in ihrem gesetzmäßigen Verhalten von den normalen Mischkristallen nicht unterscheiden.



Ein derartiger Fall tritt z. B. auf beim Auskristallisieren von Bariumchlorid oder Radiumchlorid bei Gegenwart kleiner Bleimengen. Beim Auskristallisieren von Radiumchlorid wird also Radium D mischkristallartig eingebaut und nur Radium E und Polonium bleiben in der Salzsäure gelöst⁶⁾. Es kommt somit zu keiner Trennung von Radium und Radium D, wie wir sie im Gegensatz dazu beim Bromid kennengelernt haben.



Als weiteres Beispiel einer solchen anomalen Mischkristallbildung soll die Einlagerung von Blei in Sylvit genannt werden. Läßt man Kaliumchlorid aus einer Lösung, die wenig Blei enthält, auskristallisieren, so reichert sich das Blei unter Bildung eines anomalen Mischkristalls sehr stark in den Kristallen an. Man kann auf diese Weise zu Kristallen gelangen, die bis zu 0,6 Mol- oder 3 Gew.-% Blei enthalten⁷⁾. Wir haben hier also einen Fall, bei dem trotz Fehlens der Isomorphie die wiederholte Kristallisation einer Verbindung nicht zu einer Entfernung der Verunreinigung, sondern im Gegenteil zu einer gesetzmäßigen Anreicherung führt.

Zu den genannten gesetzmäßigen Einlagerungsvorgängen, die die Abtrennung einer Mikrokomponente von einer grobkristallisierten, also oberflächenreichen Makrokomponente stören könnte, kommt bei oberflächenreichen Niederschlägen noch die Adsorption der Ionen der Mikrokomponente an der großen Oberfläche des Niederschlags hinzu.

b) Trennung durch oberflächenreiche Fällung des Wägbaren.

Durch Fällen oberflächenreicher Niederschläge läßt sich beim Fehlen der obigen gesetzmäßigen Einlagerungsvorgänge (Mischkristallbildung und innere Adsorption) jedoch trotz der großen Oberfläche eine Abtrennung der unwägbaren Mikrokomponente erzielen, wenn letztere in der Lösung als leicht lösliche Verbindung vorliegt. Denn dann ist der Betrag der adsorbierten Menge nur gering.



Wird z. B. Thoriumhydroxyd aus Chlorid- oder Nitratlösung als oberflächenreiches Gel mit einem geringen Überschuß von carbonatfreiem Ammoniak gefällt, so bleibt dessen Folgeprodukt, das Radiumisotop Mesothor 1, in Lösung⁸⁾, obwohl seine Gleichgewichtsmenge zu Thorium gewichtsmäßig nur $3,8 \cdot 10^{-10}$ beträgt. Bei Gegenwart von Kohlensäure wird dagegen das Mesothor 1 am Niederschlag adsorbiert, da im Gegensatz zu Radiumchlorid das Radiumcarbonat schwer löslich ist.

2. Isolierung des Unwägbaren.

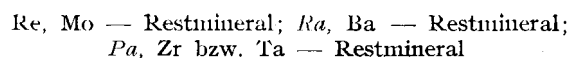
Wir wollen zuerst die Fälle betrachten, bei denen von der wägbaren Makrokomponente die unwägbare Mikrokomponente dadurch abgetrennt wird, daß letztere mit einem anderen nachträglich zugesetzten Trägerelement abgeschieden wird.

a) Isolierung des Unwägbaren mit einem Träger-element.

Bei diesem Trennungsvorgang ist es für eine eventuelle weitere Verarbeitung der unwägbaren Komponente wichtig, ob die Abscheidung mit dem Trägerelement auf einer gemeinsamen Fällung der Mikrokomponente mit einem schwer löslichen Niederschlag oder auf einer Adsorption der Ionen der Mikrokomponente z. B. an Adsorptionskohle beruht.

1. Isolierung des Unwägbaren durch gemeinsame Fällung.

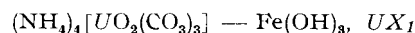
Eine gemeinsame Fällung ist dann immer möglich, wenn das Trägerelement gleiche bzw. ähnliche chemische Eigenschaften besitzt wie das in unwägbarer Menge vorliegende Element. So wird von der gemeinsamen Fällung mit einem Trägerelement Gebrauch gemacht bei der Gewinnung gewisser selten vorkommender Elemente wie Rhenium, Radium und Protaktinium.



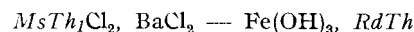
Jedes dieser Elemente ist bei genügend großer Ausgangsmenge von Mineral zwar in wägbarer Menge darin enthalten, liegt aber in dem Mineralgemisch in äußerst großer Verdünnung vor. So sind die gewichtsmäßigen Verhältniszahlen bei guten Rheniummineralien für Rhenium etwa 10^{-6} und bei Uranmineralien (auf Uran allein bezogen) für Radium $3,4 \cdot 10^{-7}$ und für Protaktinium $3,1 \cdot 10^{-7}$.

Hier handelt es sich also um das Problem, das in so großer Verdünnung in dem Mineral vorkommende Element möglichst vollständig zu isolieren. Dies wird, wie erwähnt, dadurch erreicht, daß ein in größerer Menge vorhandenes oder zugesetztes Element von ähnlichen chemischen Eigenschaften aus dem Mineralgemisch isoliert wird. Das in der starken Verdünnung vorliegende Element folgt dabei dem ihm verwandten Trägerelement, und wird so, da die große Menge der anderen Begleitelemente auf diese Weise abgetrennt wird, in bereits stark angereicherter Form erhalten. Diese Anreicherung erfolgt beim Rhenium mit Molybdän⁹⁾, beim Radium mit Barium¹⁰⁾ und beim Protaktinium mit Zirkon bzw. Tantal¹¹⁾. Bei der weiteren Trennung der dann verbleibenden Elementgemische hat man es schon nicht mehr mit der Trennung von Elementen in unwägbarer Menge in dem vorher angegebenen weiteren Sinne zu tun.

Dieses Trennungsverfahren mittels eines Trägerelementes wird auch benutzt, wenn die Mikrokomponente niemals in wägbarer Menge erhalten werden kann.



Die Isolierung des Thorisotops Uran X_1 aus seiner Mutter-substanz Uran erfolgt z. B. auf folgende Weise. Zu der wäßrigen Uranyl-nitratlösung wird eine Spur Eisen zugegeben und dann mit Ammoniak Ammoniumuranat $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ und Eisenhydroxyd $Fe(OH)_3$ gefällt. Durch weitere Zugabe von Ammoncarbonat wird der Urankomplex wieder vollständig zu $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$, einem Doppelsalz aus $2(NH_4)_2CO_3$ und UO_2CO_3 , gelöst, während der zurückbleibende geringe Niederschlag von Eisenhydroxyd das Uran X_1 enthält¹²⁾. Sein Gewichtsverhältnis zu Uran beträgt dabei nur $1,5 \cdot 10^{-11}$. Streng genommen handelt es sich bei dieser gemeinsamen Fällung um eine Adsorption der geringen Uran X_1 -Menge am Eisenhydroxyd, da beim Vorliegen in gewichtsmäßiger Menge Thorium in Ammoncarbonat löslich ist.



Das Thoriumisotop Radiothor wird von Mesothor auf folgende Weise abgetrennt: Die wäßrige Lösung von Mesothorchlorid wird mit etwas Eisen oder Thorium versetzt und dann mit carbonatfreiem Ammoniak in geringem Überschuß das entsprechende Hydroxyd gefällt. Der Hydroxydniederschlag enthält das Radiothor¹³⁾. Dabei entspricht 1 mg γ -Strahlen-Äquivalent (durch 5 mm Blei gemessen) gewichtsmäßig etwa 10^{-6} g Thorium. Das Verfahren hat den Nachteil, daß das gesamte Mesothor 1 mit Ammonsalzen verunreinigt wird. Man schickt deshalb zweckmäßig eine Kristallisation des Mesothorchlorids mit konz. Salzsäure voraus — siehe oben! — und führt die Eisen-Radiothor-Fällung mit der Restlauge aus²⁾.



Bei der Bestrahlung von Jod mit langsamen Neutronen bildet sich unter Aufnahme des Neutrons in den Atomkern nach ${}^{127}J(n, \gamma){}^{128}J$ in äußerst geringer Menge ein instabiles Jodisotop, das ${}^{128}J$. Man kann nun dieses künstlich radioaktive Jod von der großen Menge des inaktiven stabilen Jods abtrennen, wenn man auf folgende Weise vorgeht: Bestrahlt wird eine organische Jodverbindung, wie das flüssige Äthyljodid, in der eine Spur elementares Jod gelöst wird. Die Lösung erfolgt unter Braunfärbung, es handelt sich also um Verbindungen der Jodmoleküle mit Lösungsmittelmolekülen, sog. Solvate. Es liegt also jetzt eine sehr große Menge Jod, das im Äthyljodid organisch gebunden ist, und eine sehr kleine Menge Jod in Form freier Moleküle vor. Bei diesen Mengenverhältnissen kommt bei der Bestrahlung mit Neutronen praktisch nur eine Umwandlung bei den organisch gebundenen Jodatomen in Betracht. Dabei werden die Neutronen von diesen Atomen aufgenommen, und es entstehen instabile Atome des Jodisotops. Gleichzeitig werden aber diese isotopen Jodatome aus dem Molekülverband der organischen Verbindung gerissen. Die Energie der chemischen Bindung ist einige Volt, und deshalb werden, auch wenn das auftreffende Neutron eine vernachlässigbare Energie hat, bereits durch den Rückstoß des γ -Quants, das beim Einfangen des Neutrons ausgesandt wird, die chemischen Bindungskräfte überwunden¹⁴⁾. Die aus der organischen

⁹⁾ I. u. W. Noddack, Z. anorg. allg. Chem. **133**, 357 [1929].

¹⁰⁾ A. Debierne, Chem. News **88**, 136 [1903]; M. Curie: Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen, Braunschweig 1904, S. 24.

¹¹⁾ O. Hahn u. L. Meitner, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1815 [1919]; A. v. Grosse, ebenda **61**, 237 [1928]; G. Graue u. H. Käding, diese Ztschr. **47**, 650 [1934].

¹²⁾ W. Crookes, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **66**, 409 [1900].

¹³⁾ O. Hahn, Physik. Z. **9**, 246, 392 [1908].

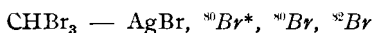
¹⁴⁾ A. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Bontecorno, F. Rosetti u. E. Segré, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **149**, 538 [1935].

⁵⁾ O. Hahn, Applied Radiochemistry, S. 69, 99, Ithaca, New York 1936.
⁶⁾ Ebenda, S. 102. ⁷⁾ H. Käding, Z. physik. Chem., Abt. A **162**, 174 [1932].
⁸⁾ B. B. Boltwood, Amer. J. Sci. (4) **24**, 93 [1907]; Physik. Z. **8**, 559 [1907].

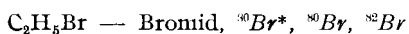
Verbindung herausgeschlagenen Atome liegen jetzt in dem Lösungsmittel Äthyljodid als Ionen vor¹⁵⁾, die sich, da die zugesetzte sehr kleine Menge elementaren Jods in Form freier Moleküle vorliegt, mit letzteren durch Ladungsaustausch vermischen. Man gibt nun zu dem Äthyljodid eine wäßrige Lösung von Natriumsulfid hinzu und schüttelt durch. Dabei wird in kurzer Zeit das gesamte, in Form freier Moleküle vorliegende Jod zu Jodwasserstoffsäure reduziert und geht aus der Äthyljodidlösung in die wäßrige Lösung über. Es befinden sich also jetzt in der wäßrigen Lösung die geringe zugesetzte Menge von elementarem Jod, die gesamte Menge des instabilen Jodisotops und der in Wasser gelöste Anteil von Äthyljodid, der dabei ebenfalls zu Jodwasserstoffsäure reduziert wird. Die große, im Äthyljodid organisch gebundene Jodmenge ist nicht zur Ionisation befähigt und bleibt unangegriffen. Da Äthyljodid in Wasser verhältnismäßig wenig löslich ist, bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, die sich leicht trennen lassen. Aus der wäßrigen Lösung wird nach Ansäuern die zugesetzte Jodmenge mitsamt der äußerst geringen Menge des instabilen Jodisotops und der aus dem reduzierten Anteil des Äthyljodids stammenden Jodmenge als Silberjodid gefällt.

Die auf diesem Wege erzielte mäßige Anreicherung des radioaktiven Jods gegenüber der großen inaktiven Jodmenge stellt den Grundversuch dar, der zum ersten Male die Möglichkeit der Trennung einer künstlich radioaktiven Atomart von seinem stabilen Isotop aufzeigte¹⁶⁾. Ein derartiges Verfahren wird als eine Methode zur chemischen Isotopentrennung bezeichnet, welche Bezeichnung jedoch m. E. ein etwas schiefes Bild dieses Verfahrens gibt. Denn in Wirklichkeit wird ja durch die Wirkung des γ -Rückstoßes nur ein Gemenge von zweierlei Verbindungsformen — im vorliegenden Fall C_2H_5J und J^- — eines Elementes hergestellt, die ihre identischen Bestandteile nicht auszutauschen vermögen, und diese austauschunfähigen Verbindungsformen werden dann wieder getrennt¹⁷⁾. Derselbe Versuch läßt sich auch mit zweierlei Verbindungsformen eines Elementes von ein und demselben Atomgewicht, also einer einzigen Atomart mit völlig gleichen Atomen, ausführen, man wird deshalb doch nicht von einer Methode der chemischen Trennung eines Elements von gleichem Atomgewicht und somit Atomen derselben Art sprechen.

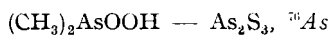
Denken wir uns — in entsprechender Abwandlung eines bereits veröffentlichten Versuchs¹⁸⁾ — eine einzige Atomart, z. B. ^{206}Pb , in zwei Verbindungsformen vorliegend, z. B. als Bleichlorid und als Tetraphenylblei, welches letzteres das Bleiatom nicht ionisierbar an Kohlenstoff gebunden enthält. Dabei sollen die Bleiatome im Bleichlorid mit dem in gewichtsloser Menge vorliegenden Bleiisotop Thorium B homogen vermischt sein. Dann sollen beide Bleiverbindungen in heißem Pyridin gelöst, durch Erkalten der Lösung wieder auskristallisiert und schließlich aus dem Gemisch das Bleichlorid durch heißes Wasser herausgelöst werden. Letzteres wird dann wieder die gesamte Thorium B-Menge wie vor dem Vermischen mit dem Tetraphenylblei enthalten und dadurch zeigen, daß keinerlei Austausch der Bleiatome zwischen den beiden Verbindungsformen stattgefunden hat.



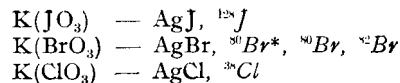
Wird Brom mit langsamen Neutronen bestrahlt, so werden unter Aufnahme des Neutrons in den Atomkern drei instabile Atomarten des Broms gebildet: ${}^{79,81}Br$ (n, γ) ${}^{80}Br^*$, ${}^{80}Br$, ${}^{82}Br$. Eine Anreicherung des radioaktiven Broms gegenüber dem stabilen Brom kann analog wie vorher beim Jod erzielt werden. Bestrahlt wird Bromoform, in dem etwas elementares Brom gelöst ist. Nach Zugabe eines Reduktionsmittels in wäßriger Lösung wird mittels Silbernitrat Silberbromid gefällt, das das aktive Brom enthält¹⁹⁾. Auch hierbei wird der in Wasser gelöste Teil der organischen Verbindung mitreduziert und veranlaßt dadurch eine Vergrößerung der Niederschlagsmenge.



Zu einer viel stärkeren Anreicherung des aktiven Broms gelangt man, wenn man Äthylbromid mit wenig Bromid versetzt und nach der Bestrahlung das Äthylbromid wegdampt²⁰⁾.

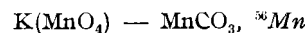


Wenn man Arsen mit langsamen Neutronen bestrahlt, so entsteht nach ${}^{75}As$ (n, γ) ${}^{76}As$ ein radioaktives Arsenisotop. Bestrahlt man eine wäßrige Lösung von Kakodylsäure, die eine kleine Menge AsO_3^{3-} - bzw. As^{3+} -Ionen enthält, und fällt die Ionen mit H_2S aus, so tritt eine Anreicherung des radioaktiven Arsens mit dem Arsen(III)-sulfid ein¹⁴⁾.



Auch bei der Bestrahlung entsprechender anorganischer Komplexverbindungen mit Neutronen werden durch die Wirkung des γ -Rückstoßes einfache Ionen gebildet, wodurch ebenso zweierlei Verbindungsformen vorliegen, die sich wieder trennen lassen.

Wird z. B. Kaliumchlorat, mit einer kleinen Menge Kaliumchlorid vermischt, mit langsamen Neutronen bestrahlt, so entstehen nach ${}^{37}Cl$ (n, γ) ${}^{38}Cl$ radioaktive Chlorionen, die zusammen mit den Chlorionen des Kaliumchlorids durch Silbernitrat gefällt werden, während die große Chlormenge als Chlorat in Lösung bleibt. In analoger Weise kann auch die Anreicherung von radioaktivem Brom und Jod erfolgen¹⁴⁾.

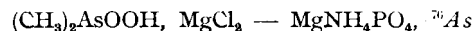


Auch bei Bestrahlung einer Lösung von Kaliumpermanganat, die eine kleine Menge Mn^{2+} -Ionen enthält, mit langsamen Neutronen kann das nach ${}^{55}Mn$ (n, γ) ${}^{56}Mn$ entstandene radioaktive Mangan durch Fällung der Mn^{2+} -Ionen als Mangancarbonat mit dem Niederschlag angereichert werden¹⁴⁾.

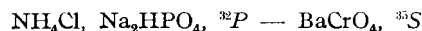


Wird eine Kaliumauratlösung (aus Goldchlorid und Kalilauge hergestellt), die etwas kolloides Gold (durch Erwärmen einer alkalischen Goldchloridlösung mit Oxalsäure gewonnen) enthält, mit langsamen Neutronen bestrahlt, so wird das nach ${}^{197}Au$ (n, γ) ${}^{198}Au$ gebildete radioaktive Gold durch Ausflocken des Goldkolloids infolge Erwärmens mit dem Goldniederschlag mäßig angereichert²¹⁾.

Es folgen nun zwei Beispiele, wo die radioaktive Atomart nicht durch Fällung mit einer isotypen Atomart, sondern dadurch von dem inaktiven Ausgangselement getrennt wird, daß eine bestimmte Verbindung eines chemisch verwandten Elements ausgefällt wird, in die die radioaktive Atomart als Mischkristall miteingebaut wird. In diesem Fall ist auch eine spätere Abtrennung der radioaktiven Atomart von der Trägersubstanz irgendwie wieder möglich.



Nachdem eine wäßrige Natriumkakodylatlösung mit langsamen Neutronen bestrahlt und das gesamte radioaktive Arsen mit einem kleinen Teil des Kakodylats durch Ausschütteln mit feuchtem Magnesiumoxyd an letzteres adsorbiert worden ist (siehe unten!), wird nach Lösen des Niederschlages in Salzsäure und Zugabe von Ammonchlorid, Wasserstoffsuperoxyd und etwas Phosphorsäure mit 2,5 %iger Ammoniaklösung Magnesiumammoniumphosphat und mit ihm das radioaktive Arsen als mit dem Phosphat isomorphes Magnesium-Ammonium-Arsenat ausgefällt. Das Kakodylat und die große Menge des Magnesiumsalzes bleiben dagegen in Lösung²²⁾.



Bei der Bestrahlung von Chlor mit ungebremsten Neutronen entsteht nach ${}^{35}Cl$ (n, γ) ${}^{36}S$ und ${}^{35}Cl$ (n, α) ${}^{32}P$ und ${}^{35}Cl$ (n, γ) ${}^{36}Cl$ je eine radioaktive Atomart des Schwefels, des Phosphors und des Chlors. Bestrahlt man Tetrachlorkohlenstoff und schüttelt dann mit schwach ammoniakalischem Wasser aus, so werden darin die radioaktiven Ionen und etwas Salzsäure, die durch Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffs entstanden ist, gelöst. Nach Oxydation mit H_2O_2 und Wegkochen des letzteren werden Natriumphosphat, Natriumacetat, Essigsäure bis zur schwachsauren Reaktion und Kaliumchromat zugesetzt und gekocht. Dann wird Bariumacetat zugegeben und weiter erhitzt. Dadurch wird kristallines Bariumchromat und mit ihm der radioaktive Schwefel als mit dem Chromat isomorphes Bariumsulfat ausgefällt. Das Ammonchlorid, Natriumphosphat und der radioaktive Phosphor bleiben größtenteils in Lösung. Das radioaktive Chlor ist in ein paar Stunden bereits ganz abgefallen²³⁾.

In den eben genannten Fällen erfolgt die Isolierung des in unwägbarer Menge vorliegenden Elements ausschließlich durch gemeinsame Fällung mit einem chemisch gleichen oder ähnlichen Trägerelement. Ist das Trägerelement mit der Mikrokomponente isotop, dann ist natürlich jede weitere Trennung bzw. Anreicherung der letzteren unmöglich. Aber auch dann, wenn das Trägerelement mit der Mikrokomponente nur chemisch ähnlich ist, ist es in vielen Fällen sehr schwierig bzw. praktisch unmöglich, die Mikrokomponente von dem schwer löslichen Niederschlag des Trägerelements zu trennen bzw. sie auch nur anzureichern. Dieser Nachteil bei der Isolierung des Unwägbaren mit einem Trägerelement läßt sich dann vermeiden, wenn als Trägerelement ein indifferentes Adsorptionsmittel verwendet wird. Allerdings sind dabei die Ausbeuten in der Regel etwas geringer.

¹⁵⁾ O. Erbacher u. K. Philipp, Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 173 [1936].

¹⁶⁾ L. Szilard u. T. A. Chalmers, Nature [London] **134**, 462 [1934].

¹⁷⁾ Es sei hier kurz darauf hingewiesen, daß sich in analoger Weise auch die radioaktiven Isomeren, z. B. ${}^{86}Br^*$ und ${}^{86}Br$, voneinander trennen lassen.

¹⁸⁾ G. v. Hevesy u. L. Zechmeister, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 410 [1920].

¹⁹⁾ A. Brasch, F. Lange, A. Waly, T. F. Banks, T. A. Chalmers, L. Szilard u. F. L. Hopwood, Naturwiss. **22**, 839 [1934].

²⁰⁾ S. Roginsky u. N. Gopstein, Physik. Z. Sowjetunion **7**, 672 [1935].

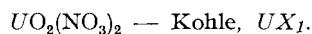
²¹⁾ V. Majer, Naturwiss. **25**, 252 [1937].

²²⁾ K. Starke, ebenda **28**, 631 [1940].

²³⁾ O. Erbacher u. H. v. Laue, wird demnächst ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht.

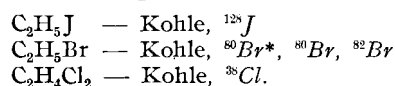
2. Isolierung des Unwägbaren durch Adsorption.

Man kann das in unwägbarer Menge vorliegende Element von dem gewichtsmäßig vorliegenden Element auch dadurch abtrennen, daß man die Ionen des ersteren z. B. an Adsorptionskohle adsorbiert. In diesem Falle ist dann die Trennung der Mikrokomponente von dem Trägerelement durch einfache Desorption möglich.

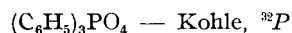


Man kann aus einer wäßrigen Uranyl-nitratlösung das Thoriumisotop Uran X_1 (bei Abwesenheit von Thorium) durch Adsorption der UX_1^{4+} -Ionen an Adsorptionskohle isolieren. Der Träger kann durch Verbrennen der Kohle entfernt werden²⁴⁾.

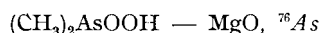
In den Fällen, in denen aus einem organisch gebundenen Element, z. B. durch den Einfangprozeß (n, γ), ein radioaktives Isotop, und zwar infolge des γ -Rückstoßes, als Ion gebildet wird, lassen sich die radioaktiven Ionen an der Kohle adsorbieren und nach erfolgter Desorption in unwägbarer Menge in Wasser erhalten. Beispiele hierfür:



Die organisch gebundenen Halogene werden zunächst durch Ausschütteln mit einer Suspension von gefälltem Silber in Wasser und schließlich mit Wasser allein von elementarem und ionisiertem Halogen befreit und bestrahlt. Dann werden die radioaktiven Halogenionen mit reiner Kohle ausgeschüttelt, letztere abgesaugt und durch Nachwaschen mit Alkohol die Spuren von ebenfalls adsorbiertem, organisch gebundenem Halogen entfernt. Die Desorption des radioaktiven Halogens erfolgt durch Auskochen des Kohlefilters mit reinem Wasser, in das zur Verhinderung einer Oxydation des Halogenwasserstoffs bei Gegenwart von Platinpulver Wasserstoff eingeleitet wird. Das radioaktive Halogen befindet sich in unwägbarer Menge als Halogenwasserstoff in dem filtrierten Wasser²⁵⁾.



Bei der Bestrahlung von Phosphor mit langsamen Neutronen entsteht nach $^{31}P(n, \gamma)^{32}P$ ein radioaktives Isotop des Phosphors. Man bestrahlt eine Benzollösung von Triphenylphosphat und schüttelt die entstandenen radioaktiven Ionen mit Kohle aus. Nach dem Absaugen wird der letzte Rest des Triphenylphosphats von der Kohle durch Nachwaschen mit Benzol entfernt und durch Auskochen des Kohlefilters mit Wasser und Filtrieren eine Lösung radioaktiver Phosphationen in gewichtsloser Menge gewonnen²⁶⁾.



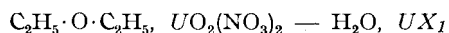
Bei der Bestrahlung einer wäßrigen Natriumkodylatlösung mit langsamen Neutronen entstehen radioaktive Arsenationen, die sich beim Ausschütteln mit feuchtem Magnesiumoxyd vollständig daran adsorbieren lassen, während der Anteil von ebenfalls adsorbiertem Natriumkodylat verhältnismäßig klein ist²⁷⁾.



Wird eine schwach schwefelsaure Lösung von Zinksulfat in Wasser — in 100 cm³ Lösung 113 g ZnSO₄, dazu 1,5 cm³ H₂SO₄ (1:3) — mit ungebremsten Neutronen bestrahlt, so lassen sich die nach $^{64}Zn(n, p)^{64}Cu$ entstehenden radioaktiven Kupferionen, mit Kohle ausschütteln²⁷⁾. Es ist bekannt, daß die Kupferionen stärker adsorbiert werden als die Zinkionen. Dennoch ist die Adsorption der Kupferionen in dem vorliegenden Fall bemerkenswert, da sie trotz ungeheuren Überschusses von gleichfalls zweiwertigen Zinkionen stattfindet.

b) Isolierung des Unwägbaren mit zwei unmischbaren Lösungsmitteln.

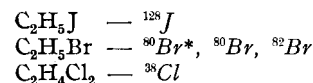
Dieser Trennungsweg sei zunächst an einem Beispiel der natürlichen Radioaktivität erläutert.



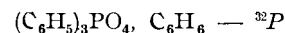
Die Trennung von Uran und seinem bereits mehrmals erwähnten radioaktiven Folgeprodukt, dem Thoriumisotop Uran X_1 , dessen Gleichgewichtsverhältnis 1,5 · 10⁻¹¹ beträgt, kann dadurch durchgeführt werden, daß das Uranyl-nitrat in Äther gelöst wird, wobei sich aus dem Kristallwasser eine wäßrige Schicht bildet, die die UX_1^{4+} -Ionen gelöst enthält²⁸⁾.

Die Trennung durch Verwendung zweier unmischbarer Lösungsmittel hat in der künstlichen Radioaktivität mehrfach zu ausgezeichneten Ergebnissen geführt. Sie ist immer dann anwendbar, wenn einerseits das zu bestrahlende Element in

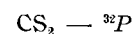
einer nicht ionisierten (meist organischen) Verbindung vorliegt, die in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel löslich ist, und wenn andererseits die gebildeten radioaktiven Atome aus dieser Verbindung entfernt werden und dann als Ionen vorliegen, welche ja mit Wasser ausschüttelbar sind. Die Trennung gelingt demnach auch dann, wenn, z. B. durch den Prozeß (n, γ), ein radioaktives Isotop gebildet worden ist. Einige Beispiele hierzu werden im folgenden angeführt:



Die organische Halogenverbindung wird vom freien und ionisierten Halogen durch Ausschütteln mit einer Suspension von gefälltem Silber in Wasser bzw. mit Wasser allein befreit und hierauf mit langsamen Neutronen bestrahlt. Dann werden die radioaktiven Ionen mit reinem Wasser ausgeschüttelt und schließlich aus der wäßrigen Lösung durch Ausschütteln mit Benzol die im Wasser gelöste organische Halogenverbindung entfernt. Man erhält auf diese Weise eine wäßrige Lösung der radioaktiven Halogene in gewichtsloser Menge¹⁵⁾.



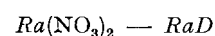
Bei der Bestrahlung von Phosphor mit langsamen Neutronen entsteht nach $^{31}P(n, \gamma)^{32}P$ ein radioaktiver Phosphor. Letzterer läßt sich auf folgende Weise in gewichtsloser Menge isolieren. Man bestrahlt eine Benzollösung von Triphenylphosphat und schüttelt die gebildeten radioaktiven Phosphationen mit Wasser aus. Nachdem man die in Wasser gelöste geringe Menge der Triphenylphosphatbenzollösung durch Ausschütteln mit Benzol entfernt hat, liegt der radioaktive Phosphor in gewichtsloser Menge in Wasser gelöst vor²⁶⁾.



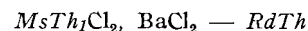
Eine viel größere Menge radioaktiven Phosphor als nach dem vorausgehenden Weg erhält man, wenn man Schwefel mit ungebremsten Neutronen bestrahlt, entsprechend der Gleichung $^{32}S(n, p)^{32}P$. Dabei gelingt die Abtrennung des radioaktiven Phosphors in unwägbarer Menge, wenn phosphorfreier²⁹⁾ Schwefelkohlenstoff bestrahlt und die gebildeten radioaktiven Phosphationen mit Wasser ausgeschüttelt werden. Die letzten Reste Schwefelkohlenstoff entfernt man aus dem Wasser durch Ausschütteln mit Benzol²⁹⁾.

c) Isolierung des Unwägbaren durch Elektrolyse.

Um gewisse radioaktive Atomarten in reinem Zustand isolieren zu können, kann man auf die elektrolytische Abscheidung der unwägbaren Komponente (unter Zuführung von Strom) angewiesen sein. Dabei hängt der Erfolg in der Regel ganz wesentlich von dem Zustand der Lösung, insbes. von der Abwesenheit gewisser Elemente ab.



Das in bereits sichtbarer Menge vorliegende Bleisotop Radium D wird vom Radium, in dem es sich gebildet hat, zweckmäßig wie folgt abgetrennt: Man kristallisiert zunächst das als Bromid vorliegende Radium mit konz. Bromwasserstoffsäure aus⁴⁾ und verwandelt den in der Lösung zurückbleibenden geringen Radiumrest zusammen mit dem gesamten Radium D in das Nitrat. Nach Aufnahme in 7%iger Salpetersäure wird das Radium D an der Anode als PbO₂³⁰⁾ quantitativ abgeschieden, z. B. bei 1,5 cm³ Lösung und 8 × 8 mm Platinblechen mit 4 V und 3 · 10⁻⁴ A. Enthält die Lösung Oxalsäure — u. U. beim Lagern unter der Einwirkung von Ozon aus Staub entstanden —, so erfolgt die Entladung der Pb²⁺-Ionen an der Kathode, da die (C₂O₄)²⁻-Ionen an der Anode leichter entladen werden als die (PbO₂)²⁻-Ionen³¹⁾.



Das praktisch gewichtslose Thoriumisotop Radiothor kann auf folgende Weise isoliert werden: Nachdem man das Mesothor mit Barium weitgehend mit konz. Salzsäure auskristallisiert hat²⁾, löst man den kleinen Substanzrest mit dem gesamten Radiothor in etwa 1/200 Salzsäure und elektrolysiert bei 4 V und etwa 5 · 10⁻³ A unter stetigem Ersetzen der verbrauchten Säure durch Zutropfen neuer Säure. Die Th⁴⁺-Ionen wandern an die Kathode und werden dort als Hydroxyd gefällt, da an der Kathode infolge der Wasserstoffentladung ein Überschuß von OH-Ionen besteht. Die Abscheidung wird bei Gegenwart gewisser Elemente mehr oder weniger verhindert²⁷⁾.



Das Aktiniumisotop Mesothor 2 kann in gewichtsloser Menge aus einem Mesothorpräparat abgetrennt werden, indem man es aus der schwach salzsauren Lösung des Mesothor-1- und Bariumchlorids kathodisch abscheidet. Um radioaktiv reines Mesothor 2 erhalten zu können, muß das Mesothor frei von Radium und auch

²⁴⁾ M. Levin, Physik. Z. 7, 692 [1906]; A. Ritzel, Z. physik. Chem. Abt. A 67, 725 [1909].

²⁵⁾ O. Erbacher u. K. Philipp, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 893 [1936].

²⁶⁾ O. Erbacher u. K. Philipp, Z. physik. Chem., Abt. A 179, 263 [1937].

²⁷⁾ O. Erbacher, unveröffentlicht.

²⁸⁾ W. Crookes, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 63, 409 [1900]; E. Walling, Dissertat. Berlin 1928, S. 17.

²⁹⁾ O. Erbacher, Z. physik. Chem., Abt. B 42, 173 [1939].

³⁰⁾ F. Paneth u. W. Bothe in Handb. Arbeitsmeth. anorg. Chem. von E. Tiede u. F. Richter, II (2), 1027 [1925].

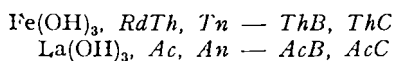
³¹⁾ O. Erbacher u. K. Philipp, Z. Physik 51, 311 [1928].

das Radiothor abgetrennt sein. Denn sonst würden auch die aktiven Niederschläge von Radium und Thorium und auch das Radiothor zusammen mit dem Mesothor 2 abgeschieden werden³²⁾.

Als letzte Methode, nach der die Isolierung einer Mikrokomponente aus einem Gemisch mit einer Makrokomponente möglich ist, sei noch die Trennung im elektrischen Feld genannt.

d) Isolierung des Unwägbaren im elektrischen Feld.

Die Methode beruht darauf, daß die radioaktiven Rückstoßatome, die aus den (natürlich und künstlich) radioaktiven Edelgasen bei ihrer Umwandlung entstehen, vorwiegend positiv geladen sind und sich deshalb an einem negativ geladenen Metall ansammeln lassen³³⁾. Dabei ist es erwünscht, eine möglichst lang brauchbare Quelle für die Gewinnung der aktiven Niederschläge der radioaktiven Edelgase zu besitzen. Zu diesem Zweck fällt man eine langlebige, vor dem Edelgas stehende, radioaktive Atomart derselben Zerfallsreihe, meist mit einer Trägersubstanz, in möglichst oberflächenreicher Form aus. Bleibt dann bei entsprechendem Trocknen des Niederschlags die oberflächenreiche Form erhalten, so wird ein hoher Hundertsatz des dauernd gebildeten radioaktiven Edelgases auch dauernd von selbst aus der Substanz entweichen. Wir haben dann ein sog. hoch-emanierendes Trockenpräparat vor uns, das fortlaufend eine bequeme Gewinnung des betreffenden aktiven Niederschlags gestattet.



Zur Gewinnung des aktiven Niederschlags des Thoriums verwendet man als hoch-emanierendes Präparat zweckmäßig Radiothor, das mit Eisenhydroxyd als Träger gefällt worden ist. Wurde das Hydroxyd unter Zutropfen von sehr verdünntem Ammoniak bis zu geringem Überschuß ganz langsam unter stetem Rühren gefällt und nach dem Absaugen an der Luft getrocknet, so besitzt das Präparat ein Emaniervermögen von etwa 90%³⁴⁾, d. h. 90% der insgesamt gebildeten Thoriummenge gehen ins Freie, was bei der kurzen Halbwertszeit des Thorons, $T = 54,5$ s, sehr viel ist. Zur Gewinnung des aktiven Niederschlags benutzt man zweckmäßig eine Anord-

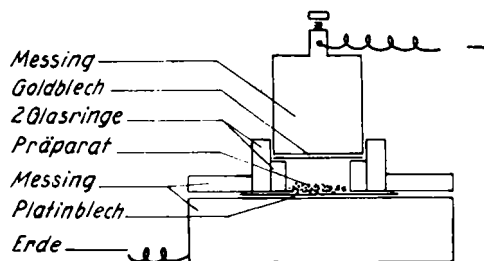
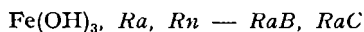


Abb. 1. Exponiergefäß für ThB + C-Präparate.

nung, wie sie Abb. 1 zeigt. Besondere Dichtungen sind dabei nicht nötig, da für das kurzlebige Thoron – das gleiche gilt auch für Aktinon – der vorliegende Verschuß ausreichend ist.

Der aktive Niederschlag sammelt sich auf dem Goldblech³⁵⁾ (auf minus 300 V aufgeladen) in guter Ausbeute an und kann mit Salpetersäure davon in gewichtsloser Menge wieder abgelöst werden. Wird der aktive Niederschlag auf einer kleineren Fläche oder auf einem Drahtende konzentriert gewünscht, so wird an Stelle des Goldbleches eine Glasscheibe, mit einem entsprechenden Loch versehen, benutzt und das gewünschte Blech darübergelegt bzw. der Draht durchgesteckt.

Die Gewinnung des aktiven Niederschlags des Aktiniums kann in gleicher Weise wie die des Thoriums erfolgen.



Bei der Gewinnung des aktiven Niederschlags des Radiums wird am zweckmäßigsten ein Hahnsches hoch-emanierendes Radiumpräparat verwendet, das lufttrocken praktisch zu 100% emaniert, also das gesamte gebildete Radon dauernd ins Freie abgibt³⁶⁾.

Nun besitzt aber Radon die verhältnismäßig große Halbwertszeit von $T = 3,8$ Tagen, so daß es bei Benutzung der für Thoron geeigneten Anordnung aus den losen Verschlüssen heraus diffundieren würde. Dies hätte dann sowohl dauernden Verlust an Radon als auch Verseuchung des Arbeitsraumes mit Radon zur Folge. Aus diesem Grunde muß für Radon das Exponiergefäß, wie Abb. 2 zeigt, luftdicht sein. Die Dichtung erfolgt durch einen gut ein-

geschliffenen Eisenkonus sowie durch Zusammendrücken des Gummikonus beim Festklemmen des Goldbleches mittels der Schraube.

Bei jeder Entnahme des Eisenkonus wird das Gefäß sofort wieder mit einem bereit gehaltenen anderen Verschußkonus ver-

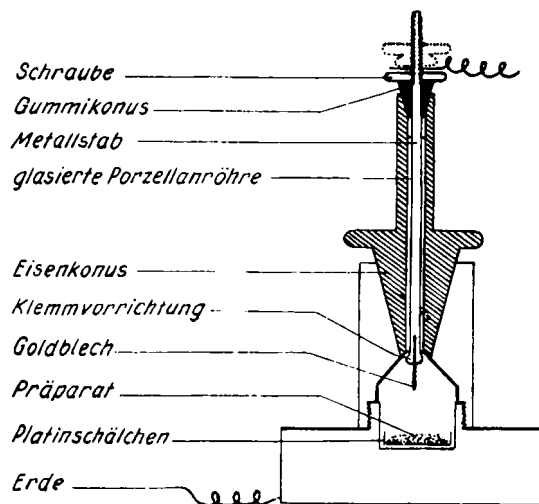
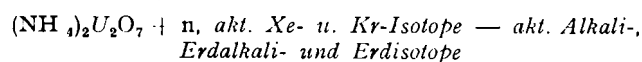
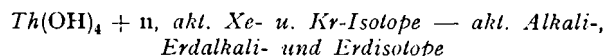


Abb. 2. Exponiergefäß für RaB + C-Präparate.

geschlossen. Dann ist der Verlust an Radon durch die verhältnismäßig kleine und vor äußeren Luftströmungen geschützte Öffnung fast unmerklich³⁸⁾.

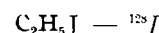


Die aktiven Niederschläge der bei der Uranspaltung (während der Bestrahlung mit langsamen Neutronen) entstehenden aktiven Edelgase Xenon und Krypton werden im elektrischen Feld in analoger Weise wie der aktive Niederschlag des Thoriums gewonnen. Als hoch-emanierendes Präparat wird ein sehr oberflächenreiches Ammoniumuranat verwendet, das durch schlagartiges Ausfällen mit Ammoniak in der Kälte gewonnen wird³⁷⁾.

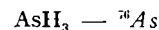


In gleicher Weise wie die bei der Uranspaltung auftretenden aktiven Niederschläge werden auch die bei der Thorspaltung gebildeten aktiven Niederschläge im elektrischen Feld gewonnen. Zu berücksichtigen ist nur die Tatsache, daß die Thorspaltung durch schnelle Neutronen bewirkt wird³⁸⁾.

Ein ähnliches Verfahren – allerdings mit geringerem Erfolg – besteht in der Bestrahlung von gasförmigen Verbindungen mit Neutronen im elektrischen Feld. Dabei erhalten die umgewandelten Atome (und ein Teil der Gasmoleküle) eine Ladung und werden auf der Elektrode gesammelt. Beim (n, γ) -Prozeß führt dieses Verfahren zur Anreicherung des aktiven Isotops.



Bei der Bestrahlung von gasförmigem Äthyljodid mit langsamen Neutronen läßt sich das entstandene radioaktive Jodisotop ${}^{129}\text{J}$ an einem aufgeladenen Draht sammeln³⁹⁾.



Wird Arsenwasserstoff mit langsamen Neutronen bestrahlt, so kann das gebildete radioaktive Arsenisotop ${}^{76}\text{As}$ im elektrischen Feld angereichert werden⁴⁰⁾.

B. Gemisch: Unwägbar – Unwägbar.

Sind beide Elemente in unwägbarer Menge vorhanden, so kann eines der beiden Elemente mit einem zugesetzten Trägerelement gefällt werden.

1. Isolierung mit Trägerelement (chemisch verwandt oder isotyp).

Durch Zugabe eines isotypen oder chemisch verwandten Elements in wägbarer Menge können analoge Verhältnisse der Trennung geschaffen werden, wie wir sie schon früher betrachtet haben. Das eine Element wird mit dem Trägerelement ausgefällt, das andere bleibt in Lösung. Voraussetzung für diese Methode ist wieder, daß bei den betreffenden Systemen

³²⁾ L. Imre, Z. physik. Chem., Abt. A **153**, 130 [1931].

³³⁾ J. Elster u. H. Geitel, Physik. Z. **3**, 305 [1902].

³⁴⁾ Von Gold läßt sich der aktive Niederschlag wieder völlig ablösen, von Platin dagegen nur unvollständig.

³⁵⁾ O. Hahn u. J. Heidenhain, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 284 [1926].

³⁶⁾ O. Erbacher, K. Philipp u. K. Donat, Physik. Z. **30**, 917 [1929].

³⁷⁾ O. Hahn, Ann. Physik (5) **36**, 368 [1930]; O. Hahn u. F. Strassmann, Naturwiss. **28**, 54 [1940].

³⁸⁾ O. Hahn, Ann. Physik (5) **36**, 368 [1930]; O. Hahn u. F. Strassmann, Naturwiss. **28**, 61 [1940].

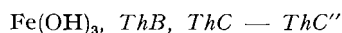
³⁹⁾ A. Amaldi, A. D'Agostino, E. Fermi, B. Bontecorto, F. Rasetti u. E. Segré, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **149**, 539 [1935].

⁴⁰⁾ F. A. Paneth u. J. W. J. Fay, Nature [London] **135**, 820 [1935].

bezüglich des nicht auszufällenden Elements die schon behandelten gesetzmäßigen Einlagerungsvorgänge nicht auftreten. Als Hinweis für die in Frage kommenden Gewichtsmengen von Elementen, die nach dieser Methode getrennt werden, seien zwei Beispiele angeführt.



In einem Radiothorpräparat, das, durch 5 mm Blei gemessen, dieselbe γ -Strahlenaktivität wie 10 mg Radium zeigt, liegen vor das Thoriumisotop Radiothor mit etwa 10^{-5} g und das Radiumisotop Thorium X mit 10^{-7} g. Um die beiden radioaktiven Atomarten zu trennen, wird zur Lösung Eisen zugesetzt und mit carbonatfreiem Ammoniak in geringem Überschuß das Hydroxyd gefällt. Das Radiothor ist im Niederschlag, die 10^{-7} g Thorium X im Filtrat. Denn das leicht lösliche Radiumhydroxyd wird selbst von dem oberflächenreichen Eisenhydroxyd nur in geringem Maße adsorbiert⁴¹⁾.



Bei dem sog. aktiven Niederschlag des Thoriums handelt es sich bei 10 mg γ -Strahlen-Äquivalent um etwa 10^{-8} g des Bleiisotops Thorium B und 10^{-9} g des Wismutisotops Thorium C sowie 10^{-11} g des Thalliumisotops Thorium C''. In diesem Falle enthält ein Eisenhydroxydniederschlag das Thorium B und Thorium C, die 10^{-11} g des Thoriums C'' bleiben im Filtrat, da Thalliumhydroxyd leicht löslich ist⁴²⁾. Man erhält eine ammoniumsalzfreie Lösung des Thoriums C'', wenn man den gewaschenen Eisenhydroxydniederschlag auf dem Filter nach einigen Minuten Stehen mit heißem Wasser übergießt, da sich in dieser Zeit das Thorium C'' wieder nachgebildet hat.

2. Isolierung ohne Trägerelement.

a) Isolierung durch Verdampfen.

Eine wenn auch nur teilweise Trennung läßt sich manchmal einfach durch vorsichtiges Verdampfen und darauffolgendes Kondensieren erreichen.



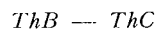
Liegt z. B. wieder das Gemisch von etwa 10^{-8} g des radioaktiven Bleiisotops Thorium B und 10^{-9} g des radioaktiven Wismutisotops Thorium C, also der aktive Niederschlag des Thoriums, vor, so werden durch Erhitzen dieses Elementgemisches auf 700° etwa 10% des Thoriums B und noch nichts von dem Thorium C verdampft⁴³⁾. Dieses Verhalten der unwägbareren Mengen entspricht dem bekannten früheren Verdampfen wägbarer Mengen von Bleioxyd gegenüber Wismutoxyd.



Das Verdampfen und Wiederkondensieren wird auch mit Erfolg dazu benutzt, eine starke Konzentrierung von Polonium auf kleiner Fläche zu erreichen. Dabei tritt auch eine Trennung von den Muttersubstanzen Radium D und Radium E ein, da diese gegenüber dem Polonium weniger flüchtig sind⁴⁴⁾. Die Gleichgewichtsmengen zu Radium sind für Radium D $1,3 \cdot 10^{-2}$, Radium E $7,9 \cdot 10^{-6}$ und Polonium $2,2 \cdot 10^{-4}$.

b) Isolierung durch Ionenadsorption (Pseudokolloide).

Eine andere sehr einfache Trennungsmethode von Elementen in unwägbarer Menge gründet sich auf die Tatsache, daß gewisse radioaktive Atomarten u. U. in einen pseudokolloidalen Zustand übergehen können, in dem sich die Ionen an den überall vorhandenen Staubteilchen festsetzen.



Betrachten wir wieder als Beispiel die Trennung des aktiven Niederschlags des Thoriums. Beim einfachen Filtrieren seiner wäßrigen oder schwach sauren Lösung wird das Wismutisotop Thorium C größtenteils vom Filter zurückgehalten, das Bleiisotop Thorium B befindet sich im Filtrat⁴⁵⁾.

c) Isolierung durch radioaktiven Rückstoß.

Eine elegante Trennungsmethode von unwägbareren radioaktiven Atomarten beruht auf folgender Erscheinung. Bei der Aussendung von α -Teilchen erfährt der zurückbleibende Rest des radioaktiven Atoms nach den Gesetzen der Mechanik einen Rückstoß, ähnlich wie ein Geschütz beim Abfeuern eines Geschosses. Die Reichweite dieser Rückstoßstrahlen beträgt in der Luft etwa 0,1–0,2 mm.

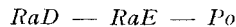


Befindet sich nun eine radioaktive Atomart wie das α -strahlende Wismutisotop Thorium C auf einer Metallplatte, so werden α -Strahlen nach allen Richtungen hin ausgesandt. Die eine Hälfte

der α -Strahlen wird also in die Luft geschleudert, die andere Hälfte fliegt in die Metallunterlage. Die nach Abgabe der α -Strahlen verbleibenden Restatome gehen wegen des Rückstoßes den umgekehrten Weg. Die eine Hälfte der Rückstoßatome wird in die Metallunterlage gehämmert, die andere Hälfte in die Luft geschleudert. Diese Rückstoßatome sind zunächst infolge des Verlustes eines α -Teilchens, also einer doppelten positiven Ladung aus dem Kern, doppelt negativ geladen, wie auch bei Versuchen im Hochvakuum gefunden wurde. Beim Durcheilen der Luft wirken sie jedoch ionisierend auf diese ein und geben dabei aus der Elektronenhülle die beiden überschüssigen Elektronen und noch ein weiteres Elektron ab, so daß die Rückstoßatome auf ihrem kurzen Weg durch die Luft schließlich positiv geladen sind. Wird nun die Metallplatte, auf der sich das radioaktive Wismutisotop Thorium C befindet, positiv aufgeladen und gegenüber eine zweite Metallplatte (zweckmäßig aus einem Edelmetall) mit negativer Ladung gestellt, so werden auf dieser die positiv geladenen Thorium C''-Rückstoßatome niedergeschlagen⁴⁶⁾. Auf diese Weise wird das Thalliumisotop Thorium C'' — bei 10 mg γ -Strahlen-Äquivalent in einer Gewichtsmenge von 10^{-11} g — in reinem Zustand gewonnen und kann von der Edelmetallplatte abgelöst werden.

d) Isolierung durch elektrochemische Abscheidung.

Als letzte soll noch eine Trennungsmethode von großer Leistungsfähigkeit erwähnt werden, nämlich die Trennung von Elementen in unwägbarer Menge mit Hilfe elektrochemischer Abscheidung. Der elektrochemische Austausch zwischen unedleren Metallen und edleren Ionen macht es möglich, radioaktive Atomarten von Metallen in unwägbarer Menge rein zu isolieren bzw. eine Trennung zwischen edleren und unedleren Atomarten der Metalle durchzuführen. Denn die edleren Metallionen werden praktisch vollständig auf dem unedleren Metall entladen. Die dem abscheidenden Metall gegenüber unedleren Metallionen dagegen werden an der Metalloberfläche nur zu einem geringen Hundertsatz, der entsprechend der allgemeinen Adsorptionsisotherme mit abnehmender Ionenkonzentration ansteigt, adsorbiert. Werden also das elektrochemisch völlig abgeschiedene edlere Metall und die geringe adsorbierte Menge des unedleren Metalls wieder gelöst und eine zweite Abscheidung auf dem gleichen Metall wie vorher durchgeführt, so wird neuerdings die gesamte edlere Metallmenge elektrochemisch abgeschieden, aber wieder nur ein der Isotherme entsprechender kleiner Teil der vorhandenen unedleren Metallmenge adsorbiert. Durch eine dreimalige Durchführung dieser einfachen Abscheidung gelingt so die Trennung zweier Elemente, die von Anfang an in unwägbarer und unsichtbarer Menge vorgelegen haben, bis zum Verhältnis von etwa 1:1000000⁴⁷⁾. Dies gilt jedoch nur für Abscheidungen von, größenordnungsmäßig 1 h Dauer, innerhalb welcher Zeit bei geeigneten Bedingungen praktisch alle edleren Ionen entladen werden. Bei kurzen Abscheidungszeiten dagegen ist der Bruchteil der durch elektrochemischen Austausch entladenen edleren Ionen nur gering, die in größenordnungsmäßig einer Minute ihr Gleichgewicht erreichende Ionenadsorption an der Metalloberfläche dagegen tritt bei edleren und unedleren Ionen in gleicher Weise ein, wodurch in kurzen Abscheidungszeiten ihre Trennung praktisch ausgeschlossen ist.



Für die Isolierung bzw. Trennung der radioaktiven Atomarten des Bleis, Wismuts und Poloniums haben sich folgende elektrochemische Abscheidungen auf unedleren Metallen als ausgezeichnet geeignet erwiesen:

1. Auf Zink in heißer $n/100$ Salpetersäure werden das Bleiisotop Thorium B und das Wismutisotop Thorium C abgeschieden⁴⁸⁾.
2. Auf Nickel in heißer $n/10$ Salzsäure werden die Wismutisotope Thorium C bzw. Radium E und das Polonium niedergeschlagen, die Bleiisotope Thorium B bzw. Radium D bleiben in Lösung⁴⁹⁾.
3. Auf Silber in kalter oder heißer Salzsäure wird das Polonium abgeschieden, das Bleiisotop Radium D und das Wismutisotop Radium E bleiben gelöst⁴⁹⁾. Um die Bildung von pseudokolloidalem Polonium zu verhindern, muß die Lösung dabei an Salzsäure mindestens $n/10$ sein. Da die Silberoberfläche durch das infolge der α -Strahlen-Wirkung gebildete Ozon in Silberperoxyd verwandelt wird und letzteres das Polonium mischkristallartig und in Salzsäure unlöslich einbaut, kann der Salzsäuregehalt der Lösung beliebig höher sein⁵⁰⁾.

⁴¹⁾ O. Erbacher, s. H. Küding, Dissertat. Berlin 1931, S. 19.

⁴²⁾ N. Feichtinger, s. L. Inne, Z. physik. Chem., Abt. A **140**, 44 [1930].

⁴³⁾ F. Cook-Gates, Physiologic. Rev. **16**, 300 [1938]; J. M. W. Slater, Philos. Mag. J. Sci. (6) **9**, 628 [1905].

⁴⁴⁾ A. S. Russell u. J. Chadwick, ebenda (6) **27**, 115 [1914]; E. Rona u. E. A. Schmidt, Z. Physik **48**, 784 [1928].

⁴⁵⁾ T. Godlewski, Wiener Anz., 14. Okt. 1915.

⁴⁶⁾ O. Hahn, Physik. Z. **10**, 81 [1909].

⁴⁷⁾ O. Erbacher u. K. Philipp, Z. physik. Chem., Abt. A **150**, 214 [1930].

⁴⁸⁾ L. Meitner, Physik. Z. **12**, 1096 [1911]; O. Erbacher u. K. Philipp, Z. Physik **51**, 316 [1928].

⁴⁹⁾ W. Marckwald, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, I, 593 [1905]; I. Curie, J. Chim. physique **22**, 471 [1925].

⁵⁰⁾ O. Erbacher, Z. physik. Chem., Abt. A **165**, 421 [1933].

Der elektrochemische Austausch zwischen unedleren Atomen und edleren Ionen verläuft in der Regel vollständig und führt zu sehr reinen Präparaten. Der einzige Nachteil dieser Isolierungs- und Trennungsmethode ist die Reaktionsfähigkeit des abscheidenden Trägermetalls. Diese Reaktionsfähigkeit bewirkt in kurzer Zeit eine Korrosion der Metalloberfläche, die u. a. auch eine Verkürzung der ausgesandten Strahlen der darauf niedergeschlagenen radioaktiven Atomart zur Folge hat. Weiterhin wird beim Ablösen der abgeschiedenen radioaktiven Atomart gleichzeitig auch das Trägermetall mitgelöst, also die Gewinnung einer reinen Lösung der radioaktiven Atomart unmöglich gemacht.

Es gibt nun Wege, die so erfolgreiche Methode der elektrochemischen Abscheidung beizubehalten und trotzdem die nachteilige Reaktionsfähigkeit des abscheidenden Metalls zu vermeiden. Man kann nämlich bei den edelsten Metallen, wie Platin bzw. Gold, entweder durch Wasserstoffbeladung in geeigneter H-Ionenkonzentration oder durch Erhöhung des Lösungsdruckes mittels eines Komplexbildners künstlich ein Metallpotential schaffen, demgegenüber die abzuscheidenden Ionen edler sind und deshalb auf dem an sich sehr edlen Metall abgeschieden werden⁵¹). Durch einfaches Ablösen mit Säure läßt sich dann eine reine Lösung der radioaktiven Atomart ohne Trägerelement erhalten.

An Stelle der weiter oben genannten elektrochemischen Abscheidungen auf unedleren reaktionsfähigen Metallen können danach die folgenden elektrochemischen Abscheidungen auf Edelmetallen durchgeführt werden:

1. Auf Platin aus mit Wasserstoffgas gesättigter $^{232}/_{10}$ Kalilauge werden das Bleisotop Thorium B und das Wismutisotop Thorium C abgeschieden⁵¹).
2. Auf Platin aus mit Wasserstoffgas gesättigter $^{232}/_{10}$ Salzsäure werden die Wismutisotope Thorium C bzw. Radium E und das Polonium niedergeschlagen, die Bleisotope Thorium B bzw. Radium D bleiben in Lösung⁵²).
3. Auf Gold aus einer Lösung, die an Salzsäure normal und an Thioharnstoff 0,9 molar ist, wird das Polonium abgeschieden, während das Bleisotop Radium D und das Wismutisotop Radium E gelöst bleiben⁵¹). Bei dieser Abscheidung kommt es jedoch maximal nur zu einer Belegung der Goldoberfläche mit Polonium in einatomarer Schicht, was pro Quadratcentimeter der Gleich-

⁵¹) O. Erbacher, Naturwiss. 20, 390 [1932].

⁵²) O. Erbacher, Z. physik. Chem., Abt. A 156, 142 [1931].

gewichtsmenge zu 3 mg Radium entspricht. Eine hohe Konzentrierung des Poloniums auf kleiner Fläche kann durch folgende Abscheidung erzielt werden:

Auf Platin aus mit Wasserstoffgas gesättigter 12%iger Salzsäure bei Gegenwart von 0,1 mg Wismut wird das Polonium abgeschieden, das Bleisotop Radium D und das mit dem inaktiven Wismut vermischte Radium E bleiben in Lösung, letzteres aus dem Grunde, weil es unter den vorliegenden Bedingungen höchstens zu einer Wismutabscheidung in einatomarer Schicht kommen kann⁵¹).

Wenn wir nun rückschauend die einzelnen Vorgänge betrachten, die in den behandelten Fällen zu einer Trennung von Elementen in unwägbarer Menge geführt haben, so sehen wir, daß das chemische Verhalten von gewichtslosen Mengen von Elementen keine durch die winzigen Mengen bedingte Sonderstellung einnimmt, sondern durchaus in den Rahmen der gewöhnlichen Chemie eingeordnet werden kann.

Die gewichtslosen Mengen zeigten ein den wägbaren Mengen analoges Verhalten hinsichtlich der Mischkristallbildung, der Verteilung zwischen zwei Flüssigkeiten und der Verdampfung. Weiterhin zeigte sich auch ein gesetzmäßiges Verhalten bei der Ionenadsorption an Metalloberflächen und bei dem elektrochemischen Austausch von unedleren Metallatomen mit edleren Metallionen. In diesem Zusammenhang sei noch darauf hingewiesen, daß im Falle des Wismuts mit Hilfe eines radioaktiven Isotops die Gültigkeit der Nernst'schen Potentialformel bis zu einer Konzentration von 10^{-9} nachgewiesen werden konnte⁵³). Schließlich hat die Bestimmung der Löslichkeit von Radiumsulfat in Wasser mit steigender SO_4 -Ionenkonzentration ergeben, daß unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten das Massenwirkungsgesetz bis zu einer molekularen Konzentration von 10^{-8} streng gültig ist⁵⁴).

Dieses normale chemische Verhalten von in unwägbarer Menge vorliegenden Elementen dürfte es uns schwer möglich machen, auch die Isolierung der vielen künstlichen radioaktiven Atomarten durchzuführen, mit denen bisher noch nicht chemisch gearbeitet worden ist. Die vorliegende Übersicht über die bisher gebrauchten Trennungsmöglichkeiten soll ebenfalls hierzu beitragen.

Eingeg. 13. Juni 1941. [A. 47.]

⁵³) G. r. Hevesy, Physik. Z. 15, 801 [1914].

⁵⁴) B. Nikitin u. O. Erbacher, Z. physik. Chem., Abt. A 158, 231 [1932]; B. Nikitin u. P. Tolmischeff, ebenda 167, 260 [1933].

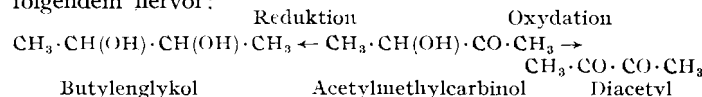
Über die Bildung des Butteraromas bei der Rahmsäuerung*)

Von Prof. Dr. ARTTURI I. VIRTANEN. Aus dem Biochemischen Institut, Helsinki, Finnland

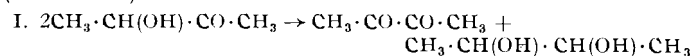
Die gegenwärtige Auffassung vom Säuerungsprozeß des Rahms bei der Butterbereitung ist in kurzen Umrissen folgende: Die Milchsäurestreptokokken, vorzugsweise *Str. cremoris*, setzen den p_H -Wert des Rahms unter 5 herab, wonach die aromabildenden Streptokokken, welche Hammer¹) *Str. citrovorus* und paracitrovorus und Sönke Knudsen²) *Betacoccus cremoris* nennt, Aromastoffe sowie andere Gärprodukte, zunächst Milchsäure und flüchtige Fettsäuren bilden. *Betacoccus cremoris*, welcher allein für sich in Milch schlecht wächst, weist mit *Str. cremoris* zusammen beträchtlich besseres Wachstum auf, wie Knudsen nachgewiesen hat. Die Aromabildung ist eine Folge der Zusammenarbeit der Milchsäurestreptokokken und der Betakokken, wobei die hauptsächliche Aufgabe der ersteren in der Säuerung der Milch auf einen für die Aromabildung geeigneten p_H -Wert sowie in der Förderung des Wachstums der Aromabakterien besteht. Obgleich es in den letzten Jahren gelungen ist, stark säurebildende Streptokokken zu isolieren, welche auch Aroma bilden, erfolgt die Säuerung des Rahms weiterhin mit Hilfe von Mischkulturen.

Früher hatte man gewöhnlich das Aroma mit der sauren Reaktion verknüpft, weil Butter, welche aus ungesäuertem Rahm hergestellt ist und deren Reaktion nahezu neutral ist, kein typisches Aroma besitzt. Bereits 1925 stellten wir in unserem Laboratorium fest, daß der Aromastoff der Butter keine Säure, sondern ein neutraler, mit Wasserdampf flüchtiger Stoff, voraussichtlich ein Aldehyd oder Keton ist; erst 1929 stellten Kluyver u. Mitarb.³) sowie Schmalfuß⁴) fest, daß der Aromastoff der Butter aus Diacetyl besteht.

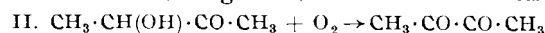
Daneben entstehen stets größere Mengen Acetylmethylcarbinol sowie unter gewissen Versuchsbedingungen außerdem noch Butylenglykol, die beide geruchlos sind. Da jedoch alle diese Stoffe Oxydations- bzw. Reduktionsprodukte voneinander darstellen und gleichzeitig gebildet werden, gehen sie der Einfachheit halber oft unter der Gruppenbezeichnung „Aromastoffe“. Aufbau und Wechselbeziehungen gehen aus folgendem hervor:



Man könnte sich z. B. vorstellen, daß das Acetylmethylcarbinol das erste Produkt wäre, woraus dann durch enzymatische Oxydoreduktion Diacetyl als Oxydationsprodukt und Butylenglykol als Reduktionsprodukt entstehen würde (Reaktion I).



Wäre dies der Fall, so müßte die Bildung von Diacetyl auch unabhängig vom Sauerstoff erfolgen. Diese auch in praktischer Hinsicht wichtige Frage wurde 1934 zusammen mit Tarnanen⁵) untersucht und hierbei festgestellt, daß unter anaeroben Verhältnissen überhaupt kein Diacetyl gebildet wird, weshalb die Reaktion von Cannizzaro nicht in Frage kommen kann. Diacetyl wird nur in Anwesenheit von Sauerstoff gebildet, u. zw. um so reichlicher, je größer die Sauerstoffkonzentration in der Lösung ist. Es kommt also nur Reaktion II



¹) Vorgetragen am 7. Mai 1941 in Veterinär- und Landbohnskole zu Kopenhagen.

²) Hammer u. Bailey, Iowa agr. exp. Station, Res. bul. Nr. 55, [1919].

³) Knudsen u. Sørensen, Kgl. veterinär- og Landbohnskole, Aarskr. 1929, 64.

⁴) van Niel, Kluyver u. Derx, Biochim. Z. 210, 234 [1929].

⁵) Schmalfuß u. Barthmeyer, ebenda 210, 330 [1929].

⁵) Virtanen, finn. Patentanm., Nr. 17629 vom 29. September 1934; Virtanen u. Tarnanen, Suomen Kemistilehti B, 9, 2 [1936]; Virtanen, Ber. des XI. Milchwirtsch. Weltkongr., Berlin 1937.