

58. Zur Anreicherung von Radium in Radium-Bariumgemischen

von O. Gübeli und H. Jucker.

(24. I. 55.)

Bei der Gewinnung und Reindarstellung des Radiums bestand die Hauptschwierigkeit seit jeher in der Abtrennung des radioaktiven Elementes von Barium. Die Unterschiede in den Löslichkeiten der entsprechenden Radium- und Bariumsalze sind teils nur geringfügig, teils handelt es sich um sehr schwer lösliche Verbindungen, welche eine Anreicherung behindern.

Löslichkeiten entsprechender wasserfreier Salze (g/100 cm³ H₂O bei 25°).

RaCl ₂	19,0	BaCl ₂	31,0
RaBr ₂	92	BaBr ₂	98
RaCrO ₄	~ 0,00008	BaCrO ₄	0,004
RaSO ₄	~ 0,000002	BaSO ₄	0,0003

In erster Linie wird heute die fraktionierte Kristallisation der Chloride zur Anreicherung verwendet. Dabei definiert man für den Anreicherungs Vorgang allgemein als Anreicherungskoeffizienten K:

$$K = \bar{C}_{\text{Ra}} \cdot C_{\text{Ba}} / [\bar{C}_{\text{Ba}} \cdot C_{\text{Ra}}],$$

wobei C_{Ra} die Menge der anzureichernden Substanz vor dem Vorgang,

\bar{C}_{Ra} die anzureichernde Substanz nach dem Vorgang,

C_{Ba} die Menge der Begleitsubstanz vor dem Vorgang,

\bar{C}_{Ba} die Begleitsubstanz nach dem Vorgang.

Für eine Anreicherung durch Kristallisation gilt analog für den Fraktionierungskoeffizienten K_F :

$$K_F = \text{Ra}_{\text{Krist}} \cdot \text{Ba}_{\text{Lsg}} / [\text{Ba}_{\text{Krist}} \cdot \text{Ra}_{\text{Lsg}}].$$

Wenn nur die Kristalle verwendet werden, ist der entsprechende Anreicherungskoeffizient K_A :

$$K_A = \text{Ra}_{\text{Krist}} / \text{Ba}_{\text{Krist}}, \text{ so dass } K_F = K_A \cdot \text{Ba}_{\text{Lsg}} / \text{Ra}_{\text{Lsg}}.$$

K ist in vielen Fällen konzentrationsabhängig.

1. Die fraktionierte Kristallisation der Chloride. Die fraktionierte Kristallisation der Chloride ist die älteste Anreicherungs-methode für Radium. Der Anreicherungskoeffizient steht nicht nur im Zusammenhang mit der verschiedenen Löslichkeit der Chloride in Wasser bzw. Salzsäure¹⁾, er ist auch abhängig von der relativen Menge des abgeschiedenen Bariumchlorides²⁾³⁾. Wenn grosse Mengen Bariumchlorid abgeschieden werden, verläuft der Anreicherungs-vorgang relativ rasch. Gleichzeitig entstehen relativ grosse Verluste.

¹⁾ M. Curie, Die Radioaktivität, Bd. I, 152 (1912).

²⁾ W. Chlopin & B. Nikitin, Z. anorg. Chem. **143**, 98 (1925).

³⁾ W. Chlopin, Z. anorg. Chem. **166**, 314 (1927).

Dies bedeutet, dass umgekehrt für kleine Quantitäten abgeschiedenen Bariumchlorides K numerisch grössere Werte annimmt. Mit Verringerung der Kristallisationsgeschwindigkeit wird K ebenfalls grösser.

In der ersten Versuchsreihe wurde die Kristallisation durch Abkühlung der heissen Lösung bewirkt. Dazu wurde auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und hierauf 4 Std. bei 20° stehengelassen. Die Mutterlauge wurde mittels Pipette durch Watte abgesaugt und in derselben Weise weiterbehandelt. Der Bodenkörper wurde von neuem aufgelöst. Bei der graphischen Darstellung enthält nun die Horizontalachse steigende Bariumgehalte, während die Vertikalachse die Zunahme an Radium anzeigt. In den Diagonalen bleibt die Verteilung gleich, so dass die Fraktionen zur Weiterverarbeitung wieder in die Hauptachse gebracht werden können.

Die Bariumbestimmung erfolgte durch direkte Wägung des 6 Std. bei 30° getrockneten $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zur Ermittlung des Radiumgehaltes wurden die erhaltenen Präparate direkt mit dem Stirnfensterrohr gemessen und durch Vergleich mit einer Eichreihe berechnet.

Kristallisierschema $\text{BaCl}_2\text{--RaCl}_2$ durch Einleiten von HCl -Gas. Verwendet 850 mg Barium und 0,03 mg Radium als Chloride. Bezeichnung der Anfangskonzentrationen mit 1,0.

	Ba 1,0	Ra 1,0	→	Ba 0,7	Ra 0,2	→	Ba 0,5	Ra 0,05	→	Ba 0,35	Ra 0,01	→	reines Ba
$K = 2,7$	↓			↓			↓						
	Ba 0,3	Ra 0,8	→	Ba 0,35	Ra 0,3	→	Ba 0,35	Ra 0,1					
$K = 2,5$	↓			↓			↓						
	Ba 0,12	Ra 0,65	→	Ba 0,2	Ra 0,35	→	Ba 0,2	Ra 0,15					
$K = 2,5$	↓												
	Ba 0,04	Ra 0,5											
	↓												
	reines Ra												

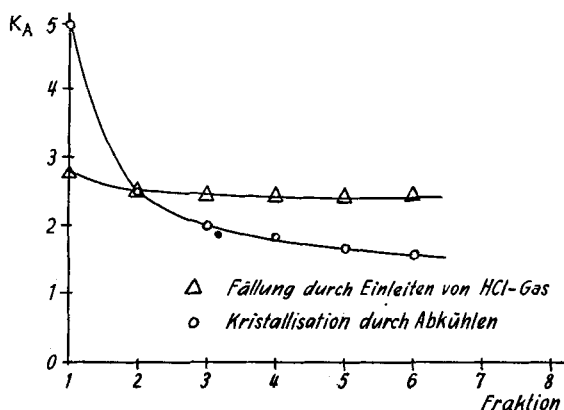


Fig. 1.

Verlauf des Anreicherungskoeffizienten $K_A = C_{\text{Ra}}/C_{\text{Ba}}$ (im Kristall) in Abhängigkeit der Fraktionen.

Für die Kristallisation der Chloride durch Abkühlung konnte ein Anreicherungskoeffizient K_A von 1,5 bis 1,8 erreicht werden; W. Chlopin (l. c.) fand für K_A 1,8.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Fällung durch Einleiten von HCl-Gas hervorgerufen. Durch HCl wird das Mitfallen des schwerer löslichen Radiumchlorides begünstigt. K_A ist ziemlich konstant und beträgt im Mittel 2,5.

2. Die fraktionierte Auflösung als Hydrogensulfat. Im Zusammenhang mit Mitfällungsversuchen wurde die Anreicherung durch Auflösung in starker Schwefelsäure verfolgt. Die Methode gestattet naturgemäss keine einfache, technisch ausführbare Trennung, da das Radium als Sulfat vorliegt. Der Bereich der Schwefelsäurekonzentrationen, welche eine Anreicherung gestatten, ist begrenzt und liegt zwischen 75 und 85 %.

Beim Auflösen des Mischkristalles von Radium-Bariumsulfat geht nur wenig Radium in Lösung. In den obersten Schichten des Bariumsulfatkristalles reichert sich das Radium an, wie in Mitfällungsversuchen¹⁾ gezeigt wurde.

Die Anreicherung von Radium aus dem Gemische von 100 mg $BaSO_4$ mit 0,14 γ Radium als Sulfat eluiert, mit je 5 cm³ 85-proz. Schwefelsäure, ergibt folgendes Bild.

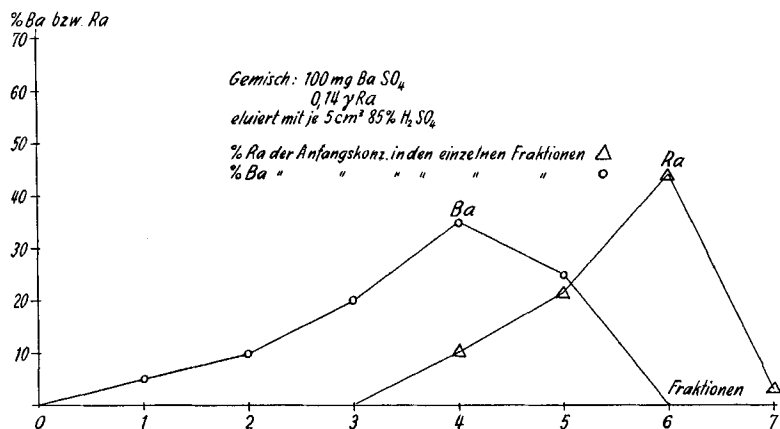


Fig. 2.

Anreicherung durch Auflösen in Schwefelsäure.

Aus Fig. 2 ist die grundsätzliche Möglichkeit einer Anreicherung ersichtlich. Es sind sehr viele Operationen notwendig und nur eine Schwefelsäurekonzentration ist geeignet. Für präparative Zwecke hat die Hydrogensulfat-Methode den Vorteil, dass sehr reines Radium, allerdings nur mit schlechter Ausbeute, erhalten wird.

¹⁾ H. Jucker & W. D. Treadwell, *Helv.* **37**, 2002 (1954).

3. Die chromatographische Adsorption an Tonerde. Die zum Teil recht schwierig zu trennenden Erdalkalitionen zeigen bei der Adsorption an Tonerde charakteristische Unterschiede. Schon R. Lindner¹⁾ versuchte daher auf diesem Wege, Radium anzureichern und erhielt für Chloride Anreicherungskoeffizienten von $K = 20$ und für Nitrate $K = 8^2)$.

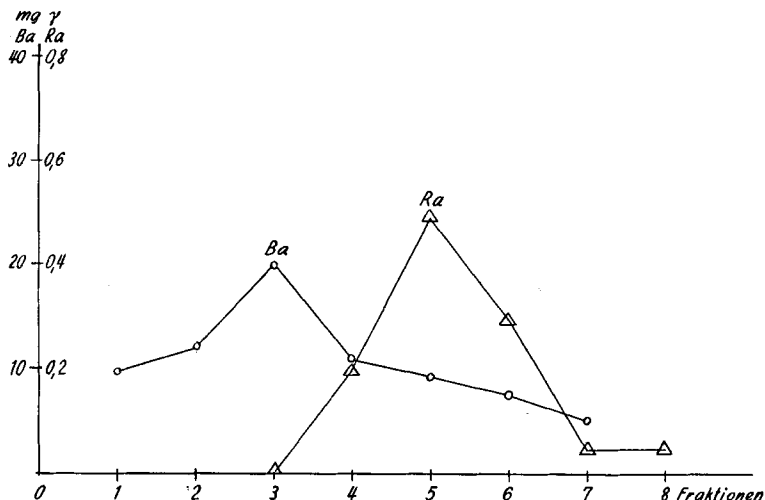


Fig. 3.

Chromatographie von $RaCl_2$ — $BaCl_2$ -Lösungen an Tonerde.

Gehalt in γ Ra der Fraktionen (Eluieren mit je 10 cm³ H₂O, Säuleninhalt 15 cm³).

Gehalt in mg Ba der Fraktionen

In Chromatographieröhrchen von 30 cm Länge und 1 cm lichter Weite wurden Proben kationotroper Tonerde mittlerer Körnung mit heissem Wasser vorbehandelt. Die wässrigen Lösungen der Chloride wurden langsam durchlaufen gelassen. Die Eluierung geschah mit Wasser, und die aufgefundenen Fraktionen wurden nach der Mitfällungsmethodik auf Radium bzw. flammphotometrisch auf Barium geprüft³⁾.

Eluierung mit 10 cm³ heissem Wasser für 1,4 γ Radium und 100 mg Barium als Chloride auf Tonerde.

Die Eluierung mit heissem Wasser ergab einen maximalen Anreicherungskoeffizienten von $K = 3,2$. Wurde dagegen mit 0,1-n. HCl eluiert, so liessen sich in einem relativ engen Bereiche sehr hohe Werte, bis $K = 30$, für die Anreicherung erhalten, und zudem verlief der Vorgang quantitativ.

4. Der Ionenaustausch am Kunstharz Dowex 50. Zu den klassischen Arbeiten gehören die Anreicherungsversuche für Radium von H. Stern⁴⁾, der schon 1915 an Zeolithen Werte bis $K = 20$

¹⁾ R. Lindner, Z. physik. Chem. A **194**, 51 (1944).

²⁾ Fiat **29**, 14 (1947).

³⁾ J. Hofstetter, Diss. ETH., Zürich (1953).

⁴⁾ H. Stern, Chem. Zbl. **1915**, I, 103.

erhielt. *E. Tompkins*¹⁾ führte neuere Untersuchungen an Kunstharzen aus und erreichte beinahe quantitative Trennungen.

Im folgenden wurde deshalb mit einer 50 cm langen Säule von 1 cm lichter Weite mit Dowex 50 gearbeitet. Die Säule wurde mit einer 0,5-m. Ammoniumcitratlösung vom pH 7,5 vorbehandelt²⁾. Eine Lösung, die 20 γ Radium als Chlorid und 20 mg Bariumchlorid enthielt, wurde auf die Säule gebracht und mit 0,5-m. Ammoniumcitratlösung eluiert. In Fraktionen von je 20 cm³ wurde folgende sehr gute Trennung erhalten.

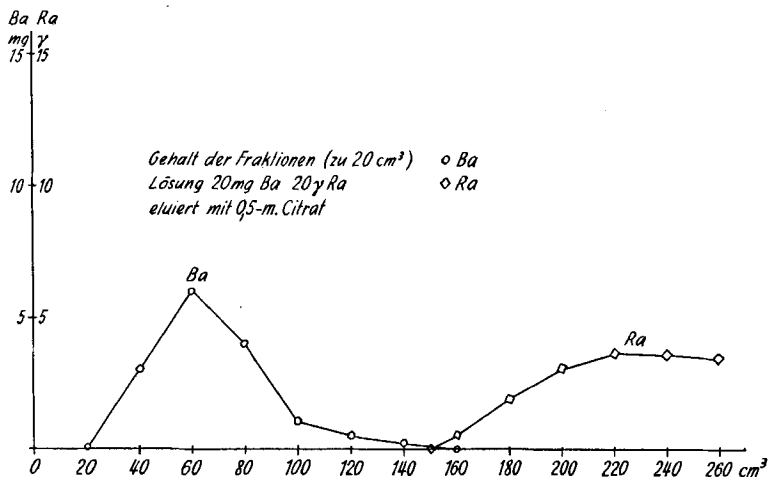


Fig. 4.

Anreicherung von Radium an Ionenaustauschern (Dowex 50).

Die Isolierung ist nicht ganz quantitativ. Man muss jedoch bedenken, dass Bariumionen in 1000mal höherer Konzentration als die kleinste messbare Menge Radium noch nicht einmal qualitativ erfassbar sind. Die extrem hohe Empfindlichkeit des Radiumnachweises gibt für den Begriff der quantitativen Erfassbarkeit ganz ungewohnte Perspektiven.

5. Die elektrolytische Anreicherung an Quecksilber mit kontrolliertem Kathodenpotential. Die Normalpotentiale von Barium (ca. $-2,9$ Volt) und von Radium (ca. $-2,96$ Volt) liegen relativ nahe und für eine elektrolytische Trennung im Sinne einer Radiumanreicherung nicht günstig. Bei der Abscheidung als Amalgame erhält man für Barium $-1,77$ Volt und für Radium $-1,72$ Volt. Die Affinität der Amalgambildungen beträgt darnach für Ra 56 kCal und für Barium 46 kCal pro Mol. Wie man sieht, wird

¹⁾ *E. Tompkins*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3520 (1948).

²⁾ *C. Nachod*, Ion-Exchange (1949).

Radium vor Barium an der Quecksilberkathode abgeschieden, worauf die polarographische Bestimmung basiert¹⁾.

Für die Anreicherungsversuche erschien es zweckmässig, mit der tropfenden Quecksilberkathode zu arbeiten.

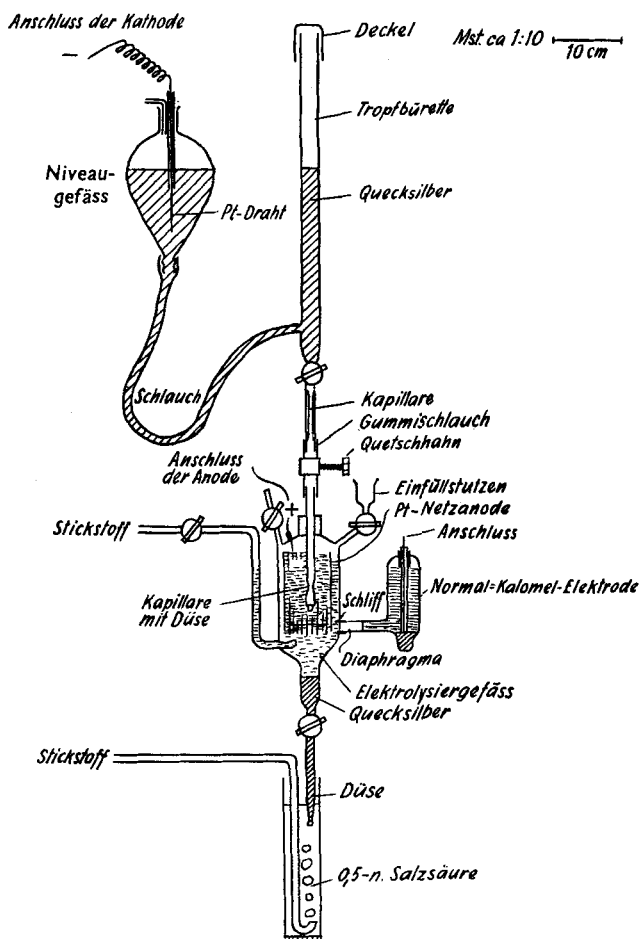


Fig. 5.

Elektrolyseapparatur.

Als Grundlektrolyt war Ammonchlorid, Ammoniak in wässriger Lösung, nicht geeignet. Um eine Zersetzung des Grundlektrolyten zu verhindern, erwies sich ein Zusatz an Tetramethylammoniumbromid bzw. -hydroxyd als zweckmässig. Die Elektrolyse wurde in einem Glasbecher mit zentraler Tropfelektrode als Kathode und konzentrischem Pt-Netz als Anode ausgeführt. Das Anodenpotential wurde mit der Normal-Kalomel-elektrode und einem Röhrenvoltmeter gemessen. Die Gasrührung erfolgte mit reinem Stickstoff. Das amalgamhaltige Quecksilber wurde am Boden des Gefässes gesammelt

¹⁾ G. Kimura, Anal. Chemistry **23**, 869 (1951).

und von Zeit zu Zeit ablaufen gelassen. Im Auffanggefäß war 0,5-n. HCl. Das Hg fiel gegen einen aufsteigenden N_2 -Strom, wurde dadurch fein zerstäubt und rasch zersetzt. In der salzsauren Lösung konnten das Radium nach der Mitfällungsmethode und das Barium flammphotometrisch ermittelt werden.

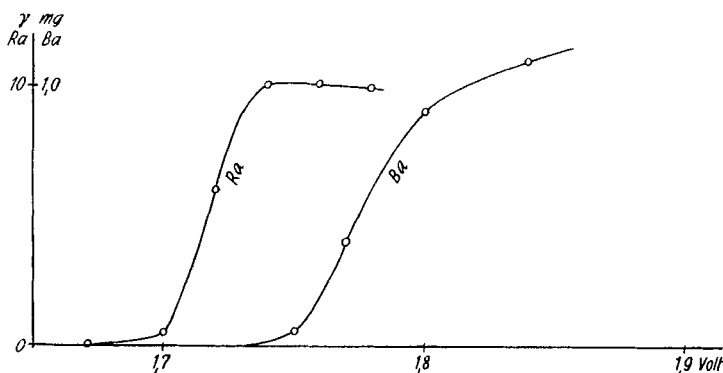


Fig. 6.

Abscheidung von Radium und Barium.

Elektrolyt: 30 γ Ra, 30 mg Ba in 2% Tetraäthylammoniumhydroxyd.

Wie aus Fig. 6 ersichtlich, konnte eine fast vollständige Trennung des Radiums von Barium erreicht werden. Nach den Radiumgehalten im Auffanggefäß entsteht eine normale Auswaschkurve. Für den Anstieg des Radiumgehaltes gilt

$$c_{\text{Ra}} = A \cdot \log(t+1),$$

wobei für die gewählten Versuchsbedingungen, für c_{Ra} in γ und t in Min., $A = 0,24$ erhalten wurde.

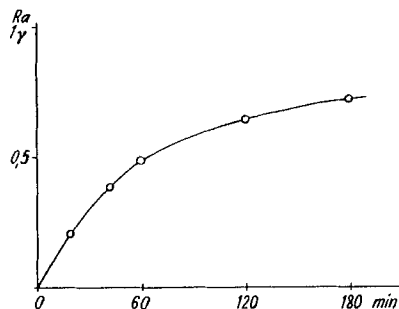


Fig. 7.

Ra-Abscheidung in Funktion der Zeit (in der Lösung 1 γ Radium).

Zusammenfassung.

Es werden verschiedene Anreicherungsverfahren für Radium in Radium-Bariumgemischen überprüft und bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit verglichen.

Die fraktionierte Kristallisation der Chloride, welche als technisches Verfahren zur Radiumgewinnung angewandt wird, leistet gute Dienste. Die Hydrogensulfatmethode ist gangbar, besitzt aber den Nachteil, dass Radium als schwerlösliches Sulfat anfällt.

An Tonerde gelang die chromatographische Trennung durch selektive Adsorption. Im Kunstharz „Dowex 50“ konnte durch Ionenaustausch eine fast vollständige Trennung erreicht werden. Ebenfalls recht gute Ergebnisse liefert im kleinen Maßstabe die Amalgamelektrolyse an der tropfenden Hg-Elektrode mit kontrolliertem Abscheidungspotential.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

59. Die vermutliche Struktur der Acofriose¹⁾²⁾

Desoxyzucker, 31. Mitteilung³⁾

von H. Muhr und T. Reichstein.

(25. I. 55.)

Aus Acofriosid L und Acolongiflorosid H wurde kürzlich ein neuer krist. Zucker erhalten, den wir Acofriose nannten. Hier wird über seine Konstitution berichtet, die höchst wahrscheinlich der Formel I, also dem L-Rhamnose-3-methyläther, entspricht. Da die Zugehörigkeit zur L-Reihe sicher ist, kann der Zucker genauer als L-Acofriose bezeichnet werden.

Die Analyse der Acofriose (I) passte auf die Summenformel $C_7H_{14}O_5$ mit einer Methoxygruppe. Oxydation mit Bromwasser gab das krist. Acofrionsäurelacton (II). Dieses zeigte aber eine so geringe spez. Drehung, dass die Hudson'sche Lactonregel⁴⁾ zur Bestimmung der Konfiguration an C-4 nicht benützt werden konnte. Aus Analogiegründen war es am wahrscheinlichsten, dass Acofriose einen Hexamethylose-3-methyläther darstellt. Von solchen Zuckern waren bisher die D-Digitalose⁵⁾, der D-Altromethylose-3-methyläther⁶⁾, die D-Thevetose^{b)c)}, L-Thevetose^{e)f)g)} und die Acovenose⁷⁾ bekannt; inzwischen ist auch noch der D-Idomethylose-3-methyläther (IV) synthetisiert worden^{d)}. Acofriose war mit keinem dieser Zucker identisch. Es wurde

¹⁾ Auszug aus Diss. H. Muhr, Basel 1953.

²⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe bei den Formeln.

³⁾ 30. Mitteilung: R. Fischer, H. R. Bolliger & T. Reichstein, Helv. **37**, 6 (1954).

⁴⁾ C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **32**, 338 (1910); **61**, 1525 (1939).

⁵⁾ I. D. Lamb & S. Smith, J. chem. Soc. **1936**, 442, und frühere Literatur daselbst

⁶⁾ C. A. Grob & D. A. Prins, Helv. **28**, 840 (1945).

⁷⁾ J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. **33**, 485 (1950).