

Mitteilungen der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

VI.

Über die chemische Untersuchung der Actinium enthaltenden Rück- stände der Radiumgewinnung

(I. Teil)

von

C. Auer v. Welsbach,

k. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1910.)

Von Seite der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften wurden mir die bei der Verarbeitung von 10 Tonnen Uranpecherzrückständen gewonnenen »Hydrate«¹ zur chemischen Untersuchung und Verarbeitung übergeben mit der besonderen Weisung, die chemische Natur der darin enthaltenen radioaktiven Körper festzustellen und diese selbst womöglich zu isolieren.

Nach den Mitteilungen Direktor L. Haitinger's, der die Verarbeitung der Uranpecherzrückstände auf Radium leitete, war dieses Produkt durch Fällung der salzsauren Auszüge (Deblérne-Verfahren) mit Ammoniak erhalten worden. Es bildete eine braune, ziemlich konsistente Masse, deren Wassergehalt ungefähr 78% betrug. Sie war schwach radioaktiv. Gesamtgewicht zirka 1800 kg.

Der qualitativen Prüfung zufolge bestand sie vorwiegend aus Eisen, Tonerde, Kalk, seltenen Erden, Wismut, Uran und

¹ Siehe Mitteilungen der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. I. Bericht über die Verarbeitung von Uranpecherzrückständen von Ludwig Haitinger und Karl Ulrich. Diese Sitzungsberichte, Bd. CXVII, Abt. IIa, 1908.

Kieselsäure. Daneben fanden sich noch viele andere Körper, von denen einige in der Natur nur sehr selten vorzukommen pflegen.

Die Verarbeitung erfolgte nach zwei verschiedenen, zueinander in einer gewissen Gegensätzlichkeit stehenden Verfahren. Das eine, das ich »Sulfatverfahren« nennen will, war sehr kompliziert, dafür aber ganz geeignet, die überaus entwickelten chemischen Verhältnisse in sicherer Weise aufzuklären, und bot überdies die Möglichkeit, die radioaktiven Körper zum Teil ohne Anwendung von Glühprozessen darzustellen. Nach diesem Verfahren wurde indes nur eine geringe Menge, etwa 120 kg, verarbeitet. Das andere Verfahren, »Oxalatverfahren«, wurde auf Grund der Ergebnisse des ersten Verfahrens ausgebildet. Es war viel einfacher als das erstere. Nach diesem Verfahren wurde in einigen Varianten die Hauptmenge partienweise verarbeitet.

Diese Verfahren lieferten, wie das in der Natur der Sache lag, zahlreiche Produkte, die für sich wieder zum Ausgangspunkt besonderer chemischer Untersuchungen gemacht werden mußten. Dadurch wurden diese Arbeiten, die ich nun seit mehr als zwei Jahren leite, außerordentlich umfangreich. Obzwar sie derzeit nach keiner Richtung hin als abgeschlossen zu betrachten sind, halte ich es dennoch für empfehlenswert, über sie einiges schon jetzt mitzuteilen.

Die wichtigsten Ergebnisse habe ich im folgenden kurz zusammengefaßt.

Die »Hydrate« enthielten, vom Polonium (Rd F) abgesehen, das übrigens seiner Begleitelemente wegen chemisch von hohem Interesse ist, hauptsächlich zwei primär radioaktive Körper: das Jonium und das Actinium. Ersteres scheint homogen, letzteres dagegen komplex zu sein.

Das Jonium folgt, wie bekannt, allen Reaktionen des Thoriums, während das Actinium sich zwischen Lanthan und Calcium etwa stellt.

Dies gilt selbstverständlich nur für die Primärsubstanz. Die hochradioaktiven Spaltprodukte des Actiniums, die zum Teil nur kurzlebig sind, reihen sich zumeist enge an das Calcium an, ohne jedoch schwerlösliche Sulfate zu geben.

Die joniumreichsten reinen Thorsalze, die ich bisher dargestellt habe, enthielten nach den Bestimmungen von Prof. St. Meyer und R. v. Schweidler zirka $2\frac{1}{2}\%$ Jonium.

Über den Gehalt der Actiniumpräparate liegen bisnun keine abgeschlossenen Bestimmungen vor.

Kurz erwähnen will ich ferner, daß viele Beobachtungen dafür sprechen, daß das Jonium andere ihm chemisch nahestehende Körper bei längerem Kontakt zu radioaktiven Emissionen anzuregen vermag. Es ist wahrscheinlich, daß hierdurch eine Erschütterung des elementaren Bestandes der erregten Körper und damit auch eine Veränderung ihrer chemischen Eigenschaften eintritt.

Im Laufe dieser Untersuchungen habe ich auch Erscheinungen radioaktiver Art beobachtet, die mir mit den heute herrschenden Theorien nicht recht im Einklange zu stehen scheinen.

Ich habe sie in der folgenden Schilderung einfach registriert. Vielleicht bilden manche von ihnen wichtige Fingerzeige für die weitere Erforschung des so geheimnisvollen Gebietes der Radioaktivität.

Die relative Stärke der radioaktiven Strahlung wurde fast durchwegs mit dem Elektroskop gemessen. Die Sammelplatten meiner Apparate bestanden aus Platin und waren abnehmbar, so daß sie stets leicht gereinigt, beziehungsweise ausgeglüht werden konnten. Die Isolation wurde mittels Bernstein bewirkt.

In der vorliegenden Abhandlung habe ich der Kürze halber bezeichnet mit:

i. a. = inaktiv.	
f. i. a. = fast inaktiv	= Radioaktivität d. U_3O_8 = 1 Ur. E.
s. w. r. = sehr wenig radioaktiv	= 1— 10 Ur. E.
w. r. = wenig radioaktiv	= 10— 20 » »
r. = radioaktiv	= 20— 50 » »
st. r. = stark radioaktiv	= 50— 100 » »
s. st. r. = sehr stark radioaktiv	= 100— 1.000 » »
h. r. = hoch radioaktiv	= 1.000—10.000 » »
e. r. = enorm radioaktiv	= über 10.000 » »
Sp. pfg. = Spektralprüfung.	

Zur Vergleichung hochradioaktiver Fraktionen bediente ich mich einer Art »radioaktiven« Wage, die ich weiter unten beschreiben werde.

Manche der dargestellten Fraktionen dürften neue Elemente enthalten. Solche Fraktionen habe ich durch ein beigefügtes E? kenntlich gemacht.

Die Schilderung der Trennungsv erfahren ist unter Hinweglassung vieler Einzelheiten in gedrängter Kürze gehalten. Auch habe ich viele, vom allgemein chemischen Standpunkt aus interessante Versuche und Beobachtungen, um die Übersichtlichkeit nicht zu stören, in diese Arbeit nicht aufgenommen.

Die Trennungsv erfahren.

I. Das Sulfatv erfahren.

Das Rohmaterial wurde mit Wasser zu einem gleichmäßigen dicken Brei angerührt. In diesen wurde dann unter stetigem Rühren ziemlich rasch so viel konzentrierte Schwefelsäure eingegossen, daß nach beendeter Reaktion, die unter lebhafter Wärmeentwicklung erfolgte, eine ziemlich stark saure Mischung resultierte. Sie wurde einige Tage klären gelassen. Der lichtgelb gefärbte Niederschlag, hauptsächlich aus Gips, basischem Wismutsulfat, Bleisulfat und seltenen Erdsulfaten bestehend, wurde abgesaugt und gewaschen: Niederschlag I.

Aus der gelbbraunen Lösung krystallisierte bei längerem Stehen eine kleine Menge unreinen Alauns aus. Bei der Behandlung dieses mit Wasser bildete sich ein in Wasser unlöslicher, aus Wismut, Kalk und seltenen Erden bestehender Niederschlag: Niederschlag II und eine Lösung. Sie wurde mit der Hauptmenge wieder vereinigt. Aus dieser wurde durch dreimaliges fraktionsweises Abstumpfen der freien Schwefelsäure mit verdünntem Ammoniak zunächst das Wismut als basisches Salz gefällt. Es wurde abgesaugt und gewaschen. Die erste Fällung war blaßgelb, die letzte tiefgelb: Wismutfällung I bis III. Alle bisher erhaltenen Niederschläge erwiesen sich als s. w. r.

Die Mutterlauge der Wismutfällungen wurde nun am Wasserbad eingeeengt. Aus der erkalteten Lösung krystallisierten

in ziemlich reichlicher Menge mehr oder weniger reine Eisen-Aluminium-Alaune aus. Diese Ausscheidungen waren alle i. a. Nach wiederholtem Einengen der reichlich Ammonsulfat enthaltenden Lösung begann eine Krystallausscheidung in der Hitze. Sobald diese zu Ende war, wurde die Lösung heiß abgegossen, die Krystallaggregate mit wenig heißem Wasser rasch gewaschen. Die Krystalle waren mehr oder weniger gelb gefärbt, zeigten aber deutlich das Absorptionsspektrum von Neodym und Praseodym; sie bestanden im wesentlichen aus den Ammondoppelsulfaten der Cermetalle. Da ich beabsichtigte, die reinen Erdsalze ohne Anwendung von Glühprozessen, also gewissermaßen auf kaltem Wege darzustellen, so ließ ich die Rohkrystalle aus einer reichlich freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung mehrmals umkrystallisieren: Sulfate I, r. Durch Eindampfen der Lauge von Sulfat I wurde noch eine geringe Menge mehr oder weniger reiner Erdsulfate von annähernd gleicher Radioaktivität gewonnen.

Die beim Erhitzen kein Erdammonsulfat mehr abgebende eisenreiche Lauge wurde zur Hauptmenge zurückgegeben, während die erdreichen Laugen mit Oxalsäure gefällt wurden. Die schön rosafarbenen Oxalate gaben, geröstet, dunkelbraune Oxyde: Oxyd I, r. Durch allmähliches Abstumpfen der freien Schwefelsäure und teilweises Abstumpfen der Oxalsäure entstanden stark radioaktive Nachfällungen, unter denen die letzte, die bereits ziemlich eisenhaltig war, am stärksten radioaktiv war. Die Radioaktivität dieser Niederschläge, namentlich des letzteren, steigerte sich im Laufe einiger Wochen in ziemlich beträchtlichem Maße und blieb von da an anscheinend konstant. Nach weiterem wiederholten Einengen der Hauptmutterlauge schieden sich in der Kälte blaßgrün gefärbte, den Voltaiten ähnliche, Kupfer und Zink enthaltende Doppelsalze aus. Sie waren sämtlich i. a. Aus der allmählich dickflüssig gewordenen Lauge gelang es schließlich nur mehr schwer, halbwegs reine Krystalle zu erhalten, trotzdem sie noch viel Ferrisulfat enthielt. Ich verdünnte nun die reichlich freie Schwefelsäure enthaltende Lauge, brachte sie in geräumige Tonwannen, in die kulissenartig Eisenbleche eingehängt waren. Die elektro-negativeren Bestandteile der Lauge, wie Wismut, Kupfer u. dgl.,

schieden sich hierdurch am Eisen als Metallschwamm aus, während die von höheren Oxydstufen sich ableitenden Salze, wie Ferri- und Uranylsulfat, allmählich in Oxydulsalze sich verwandelten. Ein Teil der freien Schwefelsäure wurde unter Bildung von Eisenvitriol gebunden. Diese Entsäuerung der Lösung bewirkte ein Ausfallen eines graugrünen, im wesentlichen aus Uran, Titan und Kieselsäure bestehenden Körpers: Uranniederschlag I, w. r.

Nach beendeter Reduktion wurde die Lösung wieder eingedampft. Sie schied zunächst in mehreren Fraktionen fast reines Mohr'sches Salz ab. Alle diese Fraktionen waren i. a. und wurden zurückgestellt. Als sich später nach wiederholtem Eindampfen neben Mohr'schem Salz auch Uranoammonsulfat auszuschcheiden begann, ließ ich die Laugen abstellen. Sie waren tief smaragdgrün gefärbt. Nun begann ein vom analytischen Standpunkte nicht uninteressanter Trennungsprozeß: eine Fraktionierung durch hydratische Fällung. Die Lauge enthielt ziemlich viel freie Schwefelsäure. Beim Zugeben von etwas Ammoniak (1:10) entstand zunächst eine Fällung, die sich beim Rühren alsbald wieder löste; bei weiterem Zusatz von Ammoniak verlangsamte sich der Lösungsprozeß mehr und mehr, bis schließlich eine bleibende Fällung eintrat. Dieses flockige, dunkelmißfarbene Hydrat reagierte nun überaus schnell auf einige in der Lösung enthaltene Körper und verwandelte sich hierdurch in einen graugrünen, leicht absetzbaren Niederschlag, der im wesentlichen aus Uran, Titan und Kieselsäure bestand, somit eine ähnliche Zusammensetzung wie Uranniederschlag I zeigte. Es war s. w. r. Da sich dieser Niederschlag nur schwer vollends auswaschen ließ, wurde er abermals in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und die stark saure Lösung wieder mit Ammoniak gefällt: Uranniederschlag II.

Durch dieses Verfahren gelang es, der Lauge eine Reihe sonst nur schwierig zu trennender Bestandteile fast quantitativ zu entziehen.

Beim weiteren Eindampfen der Laugen schied sich zuvörderst wieder Mohr'sches Salz ab. Dann folgte eine Ausscheidung in der Hitze: Es waren wieder kupferhaltige Doppelammonsulfate der Metalle der Cergruppe. Daran schlossen sich

fünf Fraktionen, die in der Kälte auskrystallisiert waren. Sie bestanden vorwiegend aus Ammonsulfat, enthielten jedoch auch Gips und Ytterammonsulfat.

Alle diese Fraktionen wurden in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und neuerdings, und zwar jede für sich fraktioniert. Die hauptsächlich Eisen enthaltenden Fraktionen wurden abgestellt, die Endlaugen mit der Hauptlauge vereinigt. Die Kalk und Yttererden enthaltenden Fraktionen wurden mit Wasser behandelt, der unlöslich gebliebene Gips abgeschieden, die Lösung mit Ammoniak gefällt und durch einen CO_2 -freien Luftstrom oxydiert.

Diese Hydrate waren sämtlich nur s. w. r.

Der Glührückstand der Mutterlauge bestand vorwiegend aus Alkalien.

Die Verarbeitung der Niederschläge.

Niederschlag I. Da, wie verschiedene Proben zeigten, selbst starke Säuren die in diesem Niederschlag enthaltenen Anteile von Wismut und seltenen Erden nicht vollständig zu extrahieren vermochten, wurde er mit Ammoncarbonat unter reichlicher Zugabe von Ammoniak in der Wärme zersetzt. Die gebildeten Carbonate wurden abfiltriert und gewaschen. Die vorzugsweise von organischen Körpern rotbraun gefärbte Lauge enthielt Silber, etwas Wismut und Blei. Der Rückstand wurde mit Salpetersäure in geringem Überschusse behandelt; die seltenen Erden und der größte Teil des Calciums und des Bleis gingen in Lösung, während ein aus Sulfaten der Erdalkalien, Blei und basischen Wismutsalzen bestehender, völlig weißer Niederschlag sich abschied. Dieser wurde mit Ammoncarbonat und Ammoniak behandelt, gut gewaschen und mit Salpetersäure im Überschusse zersetzt. Es bildete sich neuerdings ein Niederschlag, der aber nun fast nur aus den Sulfaten der Erdalkalien und etwas Blei bestand. Er besaß eine ziemlich beträchtliche Radioaktivität, die sich im Laufe einiger Wochen noch erheblich steigerte. Sie rührte wohl von einem kleinen Gehalt an Radium her. Die vorwiegend Wismut und Kalk enthaltende Lösung wurde mit ein wenig Schwefelsäure zersetzt und einige Tage stehen gelassen. Die erstgewonnene, die

seltene Erden enthaltende Nitratlösung wurde mit Ammoniak ausgefällt. Die zweite wurde, damit Wismut als basisches Salz sich abscheide, vorerst nur mit so viel Ammoniak versetzt, als nötig war, um den größten Teil der freien Säure zu binden. Das gefällte Wismutsalz wurde gesammelt und gewaschen; hernach wurde auch die Lauge dieser Fällung, die bereits viel Ammonitrat enthielt, mit Ammoniak gefällt. Lauge: »Mutterlauge I«.

Die Wismutsalze sowohl wie auch die Erdhydrate wurden in Salzsäure gelöst, diese Lösungen bis nahe zur öligen Konsistenz eingedampft. Aus beiden schied sich fast reines Chlorblei aus, das auffallenderweise nahezu i. a. war. Die Erdchloridlösung wurde, um sie von Erdalkalien u. dgl. möglichst vollständig zu befreien, nochmals mit Ammoniak gefällt und gut gewaschen. Die von Eisen und Cer bräunlich gefärbten Hydrate wurden in Salpetersäure gelöst, die Cerisalze reduziert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach Reoxydation der Eisensalze wurden die Erden mit Oxalsäure gefällt. Die geglühten Oxalate waren von brauner Färbung und st. r.: Oxyde I.

Bei schrittweisem Neutralisieren der eisenhaltigen Fällungen schieden sich mehrere radioaktive Nachfällungen aus, von denen die eisenhaltigen wieder die aktivsten waren. Alle diese Fällungen zeigten, wie die bereits oben erwähnten, in ausgesprochener Weise die Erscheinung des Reifens. Ihre Menge belief sich auf etwa 10 g. Nach mehrwöchigem Liegen entwickelte sich aus ihnen in reichlicher Weise Emanation, die die Sidotblendeschirme auf weithin in lebhaftes Leuchten versetzte. Nicht unerwähnt bleibe, daß die späteren, noch eisenreicheren Fällungen sowie auch die feuerbeständigen Residuen der gänzlich gefällten Lauge sich nahezu als inaktiv erwiesen.

Ich unterwarf diese radioaktiven Fällungen ihres merkwürdigen Verhaltens halber einer näheren Untersuchung. Die spektroskopische Prüfung ergab, daß Cer und Lanthan deren Hauptbestandteile waren.

Zunächst digerierte ich diese Fällungen, um die basischen Eisensalze völlig zu entfernen, mit Oxalsäurelösung in der Hitze. Die Oxalate blieben als weißes Pulver zurück. Anfänglich besaßen sie nur eine geringe Radioaktivität; aber schon nach wenigen Stunden wurden sie aktiver und zeigten

nach 24 Stunden etwa, und zwar in beträchtlich erhöhtem Maße, alle oben geschilderten Erscheinungen. Beim Behandeln dieser Oxalate mit kochender konzentrierter Ammonoxatlösung ging nur wenig in Lösung. Als ich diese Lösung mit der früher gebildeten Ferrioxalatlauge mischte und sie neutralisierte, fiel eine kleine Menge eines stark radioaktiven Körpers nieder. Die in der konzentrierten Ferriammonoxatlösung enthaltenen Körper waren inaktiv. Da sowohl nach der Darstellung als auch nach dem spektroskopischen Befunde die vorliegenden Oxalate zu den in Säuren verhältnismäßig leicht löslichen zählten, habe ich sie in verdünnter Salpetersäure in der Hitze gelöst und ließ nun die Lösung krystallisieren. Es schied sich zunächst ein etwas Kieselsäure enthaltendes Oxalat ab, f. i. a. Es bestand im wesentlichen aus Cer und enthielt weniger Lanthan, als das Ausgangsprodukt enthalten hatte. Ich schloß dieses Präparat in ein Glasrohr ein. Es begann nach etwa zwei Wochen im Dunkeln zu leuchten. An das Auge gehalten, ließ sich selbst in dem nicht völlig verdunkelten Raume eine stark flimmernde Lichterscheinung wahrnehmen; mit der Lupe betrachtet, zeigte sich ein überaus lebhaftes Szintillieren. Das aus der salpetersauren Lösung durch Verdünnen mit Wasser unter Zusatz von Ammoniak und ein wenig Oxalsäure gefällte Oxalat bestand der Hauptsache nach aus cerhaltigem Lanthan. Es war bei weitem radioaktiver als die erste Fällung. Auch dieses Salz begann, wenn auch mit etwas geringerer Stärke als das andere, nach längerer Zeit im Dunkeln zu leuchten, szintillierte jedoch nicht. Mutterlauge i. a. wurde in einem größeren Glasballon, lose verschlossen, sich selbst überlassen. Nach zehn Monaten war ein brauner Niederschlag in reichlicher Menge ausgefallen, r.

Mit verdünnter Salpetersäure am Wasserbade längere Zeit digeriert: Rückstand w. r. Lauge dekantiert, mit Ammoniak gefällt: manganhaltiges Hydrat st. r. Mit stark verdünnter kalter Salpetersäure behandelt: brauner Rückstand und gelbe Lösung; diese, mit saurem Ammonoxalat versetzt, gab eine fast weiße Fällung, s. st. r. Sp. pfg.: La und wenig Ca. Geglüht: gelbes Oxyd, annähernd von gleicher Radioaktivität wie das Oxalat. Die Radioaktivität des Oxalates stieg stetig an. Nach vier Monaten

waren die Gläser violett gefärbt. Probe zur Prüfung abgegeben an die Radium-Kommission. Laut Mitteilung Prof. E. Meyer's: »Sehr starkes Actiniumpräparat mit allen Spaltprodukten des Actiniums«.

Der braune, manganhaltige Rückstand wurde geglüht, mit konzentrierter Salpetersäure gekocht. Ein Teil ging in Lösung. Gelb. Mit Oxalsäure und Ammoniak bis zur schwach basischen Reaktion versetzt: weiße Oxalatfällung. Die Mutterlauge hiervon, mit mehr Ammoniak versetzt, gab neben Ammonoxalat eine gelbrötliche Fällung, st. r.

Manganhaltiges Oxalat geglüht, manganhaltiger Rückstand, w. r. Lösung mit Ammoniak gefällt, mit verdünnter Salpetersäure wie oben behandelt, mit Oxalsäure gefällt: Oxalatfällung, wie oben. Die viel Ammonnitrat und Calciumnitrat haltigen Laugen ließen nach ein paar Tagen eine kleine Menge eines einheitlichen braunen Niederschlages fallen, der s. st. r. war und nach der Sp. pfg. aus Ca-La-Mn bestand, somit ein Manganit war.

Die Radioaktivität dieses Körpers stieg ununterbrochen an. Erst nach einem Jahre etwa erreichte sie ihre volle Stärke. Das Filterchen, auf dem ich den Niederschlag sammelte, war nach 10 Monaten an allen Stellen, wo das Salz das Papier berührte, gebräunt und dem Zerfallen nahe. Ich sammelte ihn in einem kleinen Glasröhrchen. Im Dunkeln fluoreszierte das Glas wie unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen mit hellem Lichte. Die Substanz hatte kein Eigenlicht. Sie entlud auf 30 *cm* Entfernung das geladene Elektroskop fast plötzlich; sie war demnach von außerordentlicher Stärke. Ich habe dieses Präparat zur weiteren Untersuchung Herrn Prof. F. Exner, dem Vorsitzenden der Radium-Kommission, übergeben.

Auch alle übrigen manganhaltigen Nachfällungen sowie die in Salpetersäure unlöslichen manganhaltigen Anteile erwiesen sich als dauernd und in hohem Maße radioaktiv. Ebenso verhielt sich der Glührückstand der basischen Ammonoxallaugen. Sp. pfg.: Mn, Si. Sie alle enthielten in erheblicher Menge Actinium. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß sich Actinium bei Gegenwart von Ammonsalzen weder durch Ammonoxalat noch durch Ammoniak vollständig niederschlagen

läßt, daß es aber bei Gegenwart von Mangan aus basischen Lösungen als Manganit gefällt werden kann. Diese Feststellung war für die Gewinnung dieses Körpers von großer Wichtigkeit.

Bei Besprechung des Oxalatverfahrens werde ich Gelegenheit finden, darauf hinzuweisen, daß Produkte von ähnlicher Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften sehr leicht und in nicht unbeträchtlicher Menge aus manchen Fällungen gewonnen werden können, wenn die oben angegebenen Bedingungen streng eingehalten werden. An jener Stelle werde ich auch die weiteren Versuche besprechen, die erweisen sollen, daß die Radioaktivität dieser Produkte hervorrufenden Körper zwischen den Gruppen der Erdalkalien und der Ceriterden einzureihen sind. Niederschlag II wurde wie Niederschlag I behandelt und verhielt sich hierbei in ganz ähnlicher Weise. Die Fraktionen von II wurden deshalb mit den entsprechenden von I vereinigt.

Wismutfällung I wurde mit Ammoniak anhaltend digeriert, dann abgesaugt und gewaschen. Nach dieser Behandlung wog die Substanz in feuchtem Zustande zirka $2 \cdot 5$ kg. Etwa neun Zehntel hiervon wurden in der Kälte in konzentrierter Salzsäure bis zur beginnenden Sättigung gelöst, der Rest in Wasser aufgeschlämmt. Die von organischen Substanzen tiefbraun gefärbte, salzsaure Lösung wurde am Wasserbad erhitzt und dann von dem aufgeschlämmten Anteil unter Rühren so lange hinzugefügt, bis eine hellbraune Fällung entstand. Der unverbrauchte Teil des aufgeschlämmten Hydrates, in möglichst wenig Salzsäure heiß gelöst, wurde mit der Hauptlösung vereinigt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag von der Lösung durch Filtrieren getrennt, der Niederschlag erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen. Dieser Niederschlag, der größtenteils aus durch organische Körper braun gefärbter Kieselsäure bestand, wurde an der Luft getrocknet, dann in Wasser verteilt und mit verdünnter Salzsäure am Wasserbade bis zur völligen Lösung des Wismuts digeriert. Die vom Niederschlag abfiltrierte Wismutlösung wurde mit der erstgewonnenen vereinigt und die Lösung mehrere

Tage sich selbst überlassen. Es fiel daraus eine geringe Menge eines fein krystallinen Niederschlages, der im wesentlichen aus Gips bestand; i. a. Ein wenig der klaren Wismutlösung wurde mit Wasser verdünnt und in die von gefällttem basischen Chlorid milchige Emulsion reines Zink hinzugefügt und anhaltend geschüttelt. Nach beendigter Reduktion, wobei das Wismut als höchst fein verteiltes, metallisches Pulver sich abgeschieden hatte, wurde die überstehende Lösung mit Salzsäure angesäuert und Wismut von dem ungelöst gebliebenen Zink abgeschlämmt, das Wismutpulver mehrmals dekantiert, dann am Filter vollends von der Zinklösung befreit. In noch feuchtem Zustande wurde es dann in der Reibschale mit Wasser zu einem dünnflüssigen Brei leicht verrührt. Diese Wismutsuspension wurde mit Salzsäure ein wenig angesäuert und unmittelbar darauf in die Wismutlösung eingegossen. Durch öfteres Umschütteln wurde das metallische Wismut in der Lösung schwebend erhalten. Nach etwa 24 Stunden ließ ich die Lösung klären und goß sie von dem tiefschwarzen Niederschlag ab. Nun fügte ich etwas Salzsäure hinzu und filtrierte nach kurzer Digestion ab. Zur völligen Beseitigung der Chlorverbindungen wurde erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit reinem Wasser gewaschen. Dieser Niederschlag war r. Ich verteilte ihn in Wasser und fügte unter Erhitzen so lange Salpetersäure hinzu, bis alle schwarzen Partikelchen gelöst waren. Es bildete sich hierbei eine orangefarbene Lösung und schwerer rostbrauner Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure nur sehr wenig löslich war. In ihm schien sich die ganze Radioaktivität des Ausgangsmaterials angesammelt zu haben. Nicht minder überraschend war es, daß dieser Körper, im Funkenspektrum geprüft, fast nur die Linien des Silbers zeigte.

Mit Kalilauge in der Hitze digeriert, verwandelte er sich fast augenblicklich in ein schwarzes, anscheinend aus Silberoxyd bestehendes Pulver. Die alkalische Mutterlauge verhielt sich ähnlich wie eine etwas selenigsaures Kalium enthaltende Lösung. E.? Doch war die Quantität der schließlich erhaltenen purpurroten Fällung so gering, daß sich aus dieser Probe allein nicht mit Sicherheit auf die Natur der säurebildenden Bestandteile des Silbersalzes hätte schließen lassen. Ein Teil des

durch die Einwirkung der Kalilauge entstandenen schwarzen Niederschlages wurde in Salpetersäure gelöst und mit Wasser aufgenommen. Diese Lösung, die von gelbrötlicher Farbe war, trübte sich auf Zusatz von etwas Salzsäure und ließ nach längerem Stehen einen gelben Niederschlag fallen, dessen Radioaktivität aber wider Erwarten ziemlich gering war, weit geringer als die des roten Salzes. Als ich dann die Lauge gelinde erwärmte, bildete sich eine schmutzig orangefarbene Fällung von hoher Aktivität: Polonium I.

Beim Abdampfen der schließlich gebliebenen Lauge bis zur völligen Trockne blieb eine minime Menge eines gelblichen Rückstandes, der sich in ein paar Tropfen mit Salzsäure angesäuerten Wassers leicht löste. Die Lösung enthielt nach der spektroskopischen Prüfung ein wenig Eisen und sonderbarerweise hauptsächlich Barium. Mit Schwefelsäure gefällt, gab sie reines inaktives Bariumsulfat. Bei Beobachtung des Funkenspektrums dieses Salzes fiel mir auf, daß eine im Violett gelegene Linie, die im normalen Bariumspektrum mit großem Glanze auftritt, von stark verminderter Intensität war.

Ein anderer Teil des Silberoxyd enthaltenden Niederschlages wurde mit Salpetersäure erwärmt. Hierbei schied sich aus der Lösung wieder ein braunrotes Salz aus, dessen Radioaktivität etwas größer war als die des zuerst ausgeschiedenen Salzes: Polonium II.

In unmittelbare Nähe des Zinksulfidschirmes gebracht, lösten alle diese Salze ein helles Leuchten der Blende aus. Sie gaben keine Emanation und waren frei von durchdringenden Strahlen, denn schon eine Lage dünnen Papiers verhinderte jedwede ionisierende Wirkung.

Polonium I und Polonium II wurden bis auf kleine Proben, die ich für die chemische Untersuchung zurückbehielt, unmittelbar nach der Darstellung an die Radium-Kommission zur weiteren Untersuchung übergeben.

Untersuchung von Polonium I. Sp. pfg. : Ag. Säure: E.?

Flammenreaktion: Selenfarbe. Roter, etwas metallglänzender Anflug. Das Röhrchen war während der Bildung des Beschlages von einer hellglänzenden blauen Aureole umgeben.

Der Beschlag, vorsichtig in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, gab gelbgrünliche Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser entstand sofort rote Emulsion. Diesen Reaktionen zufolge hätte man den den Beschlag bildenden Körper, wenigstens der Hauptsache nach, für Selen halten können. Allein dieser Annahme widersprach der folgende Versuch. Wurde nämlich nach erfolgter Reaktion das beschlagene Röhrchen in der Flamme belassen, so leuchtete die Aureole noch einige Sekunden lang weiter, um dann plötzlich zu verlöschen. Das dünne Röhrchen, dessen Wasserfüllung noch nicht zum Kochen gekommen war, zeigte jetzt aber nur mehr eine Spur von rotem Belag.

Das die Säure des Silbersalzes bildende Element muß, wenn nicht der radioaktive Bestandteil des Salzes den Verlauf der Reaktion beeinflußt hat, viel flüchtiger als Selen sein.

Die Radioaktivität dieses Salzes sank, dem Verhalten des Poloniums entsprechend, im Laufe von zwei Jahren etwa auf ein Fünftel des ursprünglichen Wertes.

Sulfate I. Sie wurden mit Wasser fein verrieben, mit Ammoniak reichlich versetzt und längere Zeit am Wasserbad in bedeckter Schale digeriert, hernach filtriert und gewaschen. Beim Lösen in Salpetersäure blieb inaktives Calciumsulfat zurück. In die filtrierte Lösung wurde nach Reduktion der Cerisalze und entsprechendem Abstumpfen der freien Säure mit Ammoniak Schwefelwasserstoff eingeleitet; die von Schwefelwasserstoff befreite Lösung mit Ammoniak gefällt und die Hydrate gewaschen. Ein kleiner Teil dieser Hydrate wurde in Wasser aufgeschlämmt, der übrige Teil in Salpetersäure gelöst, die Lösung zum Kochen erhitzt und in diese die Hydrate nach und nach eingetragen. Es fiel ein Gemenge von basischen Salzen nieder. Filtriert und gewaschen. Aus der mit den Waschwässern vereinigten rosafarbenen Lauge wurde durch Zufügen von verdünntem Ammoniak (1:10) und nachheriges Aufkochen neuerdings ein basisches Salz gefällt. Diese zweite Fällung war im Gegensatze zur ersten nur mehr wenig radioaktiv. Die Salze der Lauge waren fast inaktiv. Das im vorstehenden flüchtig angedeutete Trennungsvorgehen, das in der Folge kurz

»Hydratverfahren« genannt sei, will ich, da es vielen in dieser Arbeit zu besprechenden Trennungsprozessen zugrunde lag, gleich an dieser Stelle, und zwar, um später Wiederholungen zu vermeiden, in etwas allgemeiner gehaltenen Zügen kennzeichnen.

Das Hydratverfahren.

In den die seltenen Erden enthaltenden ersten Fällungen finden sich bekanntlich neben den Elementen der Cer- und Yttergruppe zumeist noch viele andere, wie Thor und Scandium sowie, besonders wenn die Fällung durch Oxalsäure aus schwach saurer Lösung erfolgt, wie dies oft geboten ist, auch Kalk, Uran, Eisen, Kieselsäure u. a. m.

Die durch gelindes Glühen der Oxalate leicht darstellbaren carbonathaltigen Oxyde lösen sich, wenn der Gehalt an Cer oder Thor nicht allzu groß ist, beim Erwärmen leicht in Salpetersäure auf. Die von Cerisalzen zumeist rot gefärbte saure Lösung wird durch vorsichtigen Zusatz stark verdünnter Oxalsäurelösung reduziert. Sind durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung fällbare Schwermetalle, wie z. B. Wismut, das sehr schwer lösliche Oxalate bildet, vorhanden, so müssen diese vorerst entfernt werden. In die von Schwermetallen freie, reichlich Ammonnitrat enthaltende, schwach saure Lösung, die ziemlich verdünnt sein soll, bringt man fein verteilte Hydrate, wie sie durch Fällen eines Teiles der Lösung durch Ammoniak in der Kälte leicht erhalten werden können oder, was ebenso gut ist, versetzt die Nitratlösung unter lebhaftem Rühren direkt mit stark verdünntem Ammoniak (1:20). Kocht man nun diese Mischung auf, so bilden sich durch die Einwirkung der Hydrate auf die in Lösung befindlichen Nitrate basische oder überbasische Salze, die in der Lauge nicht löslich sind. Führt man diese Reaktion unter sorgfältiger Berücksichtigung der Zusammensetzung der Lösung fraktionsweise durch, so kann man leicht eine fast quantitative Trennung der einzelnen Bestandteile, beziehungsweise einzelner Gruppen erreichen. Der am leichtesten basische Salze gebende Körper ist in diesen Fällungen das Eisen; ihm folgt das selbst noch in schwach sauren Lösungen leicht basisch werdende Thor, dann kommt Uran,

an dieses reiht sich das Scandium an, dann kommen die Elemente des Ytterbiums und nun folgen sukzessive die übrigen Elemente der Yttergruppe. Die letzten sind die Elemente der Cergruppe, von denen das Lanthan als die stärkste Base unter den geschilderten Verhältnissen am schwierigsten überbasische Salze bildet. Calcium und verwandte Elemente bleiben in Lösung.

Durch einen entsprechend hohen Gehalt an Ammonitrat läßt sich dieses Trennungsverfahren auch auf sonst schwer zu trennende Körper ausdehnen. Enthält die Lauge Cerisalze, die bekanntlich sehr leicht basische Salze geben, so werden die ersten Fraktionen cerhaltig.

Ich wende mich zu der oben unterbrochenen Schilderung wieder zurück. Die zweite, nahezu inaktive überbasische Fällung bestand fast nur aus den zur Cergruppe gehörigen Elementen. Sie wurde wieder gelöst und mit der Hauptmenge der seltenen Erden enthaltenen Mutterlauge vereinigt. Die Verarbeitung der von radioaktiven Substanzen scheinbar fast freien Erdlösungen bespreche ich an anderer Stelle.

Die erste Fällung, die 1. war, wurde neuerdings in Salpetersäure gelöst. Die von Cerisalzen rote Lösung gab, weil sie Schwefelsäure enthielt, beim Abstumpfen eine starke Fällung von basischem Cerisulfat, das, obzwar es etwas radioaktiv war, aus dem Trennungsprozeß vorläufig ausgeschaltet und nach Rückverwandlung in die Nitrate mit den übrigen Erdlösungen wieder vereinigt wurde.

Die vom basischen Cerisulfat getrennte Lauge wurde nach dem eben geschilderten Hydratverfahren, und zwar unter absichtlich starker Abscheidung von überbasischen Salzen weiter getrennt. Die erste Fällung war ein brauner, gelatinöser Niederschlag von ziemlich starker Radioaktivität. Die nächstfolgenden Fällungen, die ausschließlich aus seltenen Erden bestanden, waren, wie die Salze der Nitratlauge selbst, f. i. a.

Der viel Eisen und Kieselsäure enthaltende braune Niederschlag wurde in Schwefelsäure gelöst, am Wasserbade zur Trockne verdampft und dann über der freien Flamme bis zum

fast vollständigen Abrauchen der freien Schwefelsäure vorsichtig erhitzt, der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen. Erdsulfate und Ferrosulfat gingen in Lösung, Kieselsäure blieb zurück. Nach dem Waschen und Trocknen war sie rein weiß, r., doch verminderte sich ihre Radioaktivität bald und verlor sich nach längerer Zeit fast gänzlich. Aus der klaren Sulfatlösung krystallisierten nach einiger Zeit rosafarbene Erdsulfate, die nahezu inaktiv waren. Auf Zusatz von Ammonsulfat schieden sich Erdammonsulfate aus, die gleichfalls nur wenig radioaktiv waren. Hierdurch war festgestellt, daß die in der Lauge vorhandene Radioaktivität sich nicht an jene Elemente binde, die schon in der Kälte in Ammonsulfatlösung schwerlösliche Doppelsalze zu geben vermögen. Die von den Erdammonsulfaten abgesaugte Lauge wurde mit Ammoniak gefällt und die ausgeschiedenen Hydrate gut gewaschen. Sie waren st. r. Die Mutterlauge wurde eingedampft und verglüht. Als Glührückstand verblieb eine überaus kleine Menge eines grauen Körpers von sehr komplexer Zusammensetzung. Er war st. r. Auf die Glührückstände, die die Laugen der hydratischen Fällungen gaben, komme ich weiter unten noch zu sprechen. Die Hydrate, in denen sich anscheinend fast die gesamte im Ausgangsmaterial enthalten gewesene Radioaktivität angereichert hatte, wurden in Oxalsäurelösung verteilt und erwärmt. Alles Eisen ging in Lösung, die Erden fielen quantitativ als Oxalate aus. Aus der Lösung durch Ammoniak gefälltes Eisenhydroxyd erwies sich als i. a. Die Erdoxalate wurden in kochender Ammonoxalatlösung gelöst, die klare Lösung etwas verdünnt und kalt gestellt. Nach 24stündigem Stehen hatte sich eine ziemlich reichliche, aus Ammonoxalat und Erdammonoxalaten bestehende Ausscheidung gebildet. Sie waren radioaktiv, jedoch nicht in besonders hohem Maße. Die Ammonoxalatlösung dagegen gab, mit Salpetersäure vorsichtig gefällt, eine h. r. Oxalatfällung. Der spektroskopischen Prüfung nach bestand sie aus Thor mit einem sehr kleinen Gehalte von Yttrium und Erbium: Thorammonoxalat I. Die Mutterlauge der Thorfällung hinterließ nur ganz wenig feuerbeständiges Residuum, r.

Die erste Ausscheidung wurde abermals in Ammonoxalat in der Hitze gelöst, die Lösung mit verdünnter Ammonoxatlösung reichlich versetzt und mehrere Tage stehen gelassen. Die abgeschiedenen Doppellammonoxalate, die fast nur mehr Elemente der Cergruppe enthielten, waren w. r., die mit Salpetersäure gefällte Lauge lieferte dagegen wieder eine h. r., vorwiegend aus Thor und Yttererden bestehende Fällung: Thorammonoxalat II.

Aus diesen Versuchen folgt, daß die in den Erdammonosulfaten enthalten gewesenen radioaktiven Körper nicht zu den Elementen der Cergruppe gehören, sondern sich fast ausschließlich an die in Ammonoxatlösung leicht löslichen Thor- oder Ytterfraktionen knüpfen.

Beide Thorpräparate (I und II) wurden bald nach ihrer Darstellung von Prof. St. Meyer auf ihr radioaktives Verhalten geprüft. Er fand, daß II etwa doppelt so aktiv war als I und daß beide Salze große Mengen von Emanation abgaben.

Oxalate I wurden in Salpetersäure gelöst, reduziert, Schwefelwasserstoff eingeleitet, die klare Nitratlauge eingedampft, die Erden als Oxalate gefällt und diese dann geglüht.

Der größte Teil der gewonnenen carbonathaltigen Oxyde wurde in Salpetersäure gelöst, der Rest mit Wasser zu feinem Brei verrieben. Dieser wurde dann in die Nitratlösung unter stetigem Rühren eingetragen. Bei anhaltendem Erhitzen dieser Mischung schieden sich cerreiche Metasalze ab. Sie führten fast die gesamte Radioaktivität mit sich. Sie wurden in konzentrierter Salpetersäure gelöst. Aus der mit Ammonnitrat reichlich versetzten Lösung krystallisierte beim Erkalten Ceriammonnitrat aus. Es war i. a. Die von den Cersalzen abgegossene Mutterlauge wurde nach vorsichtiger Reduktion nach dem Hydratverfahren weiter verarbeitet. Da sie nur sehr wenig Eisen enthielt und fast gar keine Kieselsäure, so konnte dieses Mal das Scheidungsverfahren bis zur Gewinnung fast erdfreier Thorsalze geführt werden. Die Radioaktivität war stets an die erste Fällung gebunden. Nach dreimaliger Wiederholung des Fällungsprozesses erhielt ich eine im Verhältnis zur Menge des

Ausgangsmaterials sehr kleine Fraktion, die überdies noch durch Eisensalze ein wenig verunreinigt war.

In wenig Salpetersäure gelöst und mit Oxalsäure im Überschuß versetzt, lieferte sie eine h. r. Fällung. Diese bestand, wie die nähere Untersuchung zeigte, aus ziemlich reinem Thoroxalat.

Die hydratische Fällung der Lauge war f. i. a.

Die weitere Durchführung des Sulfatverfahrens ergab, insofern die radioaktiven Körper in Frage kommen, keine besonders bemerkenswerten Resultate mehr. Ich unterlasse es deshalb, darüber weiter zu berichten, und wende mich dem für die Verarbeitung der »Hydrate« wichtigeren Oxalatverfahren zu.

II. Das Oxalatverfahren.

Dieses Verfahren habe ich auf Grund der Erfahrungen, die ich bei der Durchführung des Sulfatverfahrens gewonnen hatte, ausgearbeitet. Es kam in mehreren Varianten zur Anwendung. Die erste, probeweise Verarbeitung umfaßte 40 kg, die zweite 400 und die dritte den Rest der Hydrate, zirka 1200 kg (Hauptverarbeitung).

Teils die Abänderungen des Verfahrens selbst, teils die Verschiedenartigkeit der Zusammensetzung des Rohmaterials und dessen Reifungszustandes bedingen gewisse Abweichungen des Verlaufes der Reaktionen, die es mir nicht statthaft erscheinen lassen, alle Verarbeitungen unter einem zu beschreiben. Ich will deshalb dem zeitlichen Gange, den diese Arbeiten genommen haben, folgen, trotz der unliebsamen Erweiterung, die diese Darlegung hiedurch erfährt.

Erste Verarbeitung.

Die Hydrate wurden mit Wasser zu einem dicken Brei verrieben, in diesen dann Salzsäure eingerührt, bis fast alles in Lösung gegangen war. Die durch die chemische Reaktion stark erhitzte Flüssigkeit ließ beim Erkalten einen schweren, krystallinen Niederschlag fallen, über den sich allmählich eine flockig-braune Ausscheidung lagerte. Diese letztere, die Mangan und Silber enthielt, war i. a., die erstere, aus fast reinem Chlorblei

bestehend, war s. w. r. Die klare, stark saure Chloridlösung wurde nun nach und nach mit Wasser verdünnt und dann so lange mit verdünntem Ammoniak versetzt, bis die Hauptmenge des Wismuts als basisches Wismutchlorid gefallen war. Die Wismutfällungen wurden abgesaugt und gut gewaschen. Hierauf wurde die Lauge, zu der auch die Waschwässer hinzugefügt worden waren, mit Oxalsäure reichlich versetzt und durch Ammoniak allmählich so weit abgestumpft, bis die Oxalatfällung sich nicht mehr zu vermehren schien. Die Oxalate wurden gewaschen, getrocknet und in einer Eisenschale verglüht. Beim Auflösen der carbonatischen Oxyde in Salpetersäure blieb neben etwas Hammerschlag eine braune manganreiche Masse zurück. Die salpetersaure Lösung wurde reduziert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die von den Schwermetallen freie salpetersäurehaltige Erdnitratlösung war von Eisen und Uran gelblich gefärbt und enthielt überdies eine nicht unbeträchtliche Menge Calcium. Sie wurde nach dem Hydratverfahren geschieden, und zwar so weit, daß alles Eisen, Thor und Uran in einer einzigen Fällung zur Abscheidung gelangten, während der Hauptbestandteil der seltenen Erden in der Lauge verblieb. Diese war rein rosafarben und enthielt allem Anscheine nach keine radioaktiven Bestandteile mehr. Der basische Niederschlag, der die gesamte Radioaktivität zu enthalten schien, war von gelatinöser Beschaffenheit und ließ sich daher nur schwierig waschen.

In Salpetersäure gelöst, gab er eine braunrote Lösung. Die erste Fällung, die aus dieser Lösung abgeschieden ward, war rostbraun und enthielt das ganze Eisen; die zweite war gelb und enthielt vornehmlich Uran. Die Mutterlauge dieser Fällung war rosafarben und enthielt vorwiegend seltene Erden, die nur wenig radioaktiv waren. Die erste, sehr eisenreiche Fällung war auch diesmal wieder die bei weitem aktivste. Diese wie auch die zweite Fällung wurden in Salpetersäure gelöst und mit Oxalsäure gefällt. Aus beiden Lösungen fiel ein fast weißes, sehr radioaktives Oxalat. Mit gesättigter Ammonoxalatlösung gekocht, gingen diese Fällungen nur schwierig in Lösung. Beim Erkalten der stark verdünnten Lauge bildete sich eine reichliche Ausscheidung von Erdammonoxalaten. Sie waren st. r. Nach nochmaliger Behandlung mit Ammonoxalat erhielt ich als

schwerstlösliche Anteile abermals Erdoxalate von beträchtlicher Radioaktivität. Schon nach wenigen Stunden begannen sie in reichlichem Maße Emanation zu entwickeln, die, über den Zinksulfidschirm geblasen, diesen auf weithin zu hellem Aufleuchten brachte. Diese Oxalate gaben indes nur wenig durchdringende Strahlen. Die aus ihnen durch starkes Glühen gewonnenen Oxyde waren gleichfalls st. r., doch gaben sie fast keine Emanation mehr ab. Ich löste sie in Salpetersäure und schied diese Lösung nach dem Hydratverfahren, und zwar fortschreitend bis zur völligen Abscheidung der Erden. So erhielt ich eine Reihe voneinander ziemlich verschiedener Fällungen, die sich aber sämtlich als f. i. erwiesen. Als ich dann die erkaltete, stark ammoniakalische Lauge mit Oxalsäure versetzte, fiel ein überaus zarter, weißer Niederschlag aus, der sich nur schwierig filtrieren ließ. Der spektroskopischen Prüfung zufolge bestand er aus Calcium und Barium. Er war in hohem Maße radioaktiv und reich an stark durchdringenden Strahlen, ohne jedoch selbst nach längerem Liegen nennenswerte Mengen von Emanation abzugeben.

Die Mutterlauge dieser Fällung enthielt nur eine sehr kleine Menge eines feuerfesten Residuums, das in noch höherem Maße radioaktiv war als die Calcium-Bariumfällung selbst. Alle diese Präparate verloren indes ihre Radioaktivität nach längerer Zeit fast vollständig.

Aus der Mutterlauge der Erdammonoxalatausscheidungen gewann ich in gleicher Weise, wie ich es oben geschildert habe, durch Fällen mit Salpetersäure ein hochaktives Thoroxalat, das in jeglicher Hinsicht dem aus verschiedenen Fraktionen des Sulfatverfahrens dargestellten Thorsalze glich.

Sämtliche Erdfraktionen wurden zurückgestellt. Die viel Ammonitrat enthaltenden ammoniakalischen Laugen aller Fällungen waren von Cobaltsalzen zart rosa gefärbt. Nach langem Stehen schied sich aus ihnen ein bräunliches Sediment ab, das sich als s. st. r. erwies und sich nahezu so verhielt wie die oben erwähnten manganreichen Nachfällungen. Alle diese Actinium enthaltenden Fraktionen wurden gesammelt und vorläufig zurückgestellt.

Im Laufe dieser Arbeiten war ich sehr häufig gezwungen, die Abdampfrückstände ammoniakalischer Fällaugen zu verglühen, weil nur dadurch gewisse radioaktive Körper, die die Laugen zumeist mit sich führten, zurückgewonnen werden konnten. Das Abrösten solcher Massen bildet, in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, aber eine ebenso mühsame als lästige Operation, bei der überdies die Platingefäße einem ziemlich starken Angriff ausgesetzt sind. Ich mußte daher ein Verfahren ausfindig machen, das diese Mißlichkeiten zu umgehen geeignet war. Dies gelang mir in der folgenden Weise: Die ammoniakalische Lauge wird, sofern sie nicht bereits einen entsprechenden Gehalt an Ammonoxalat besitzt, mit diesem Salze zunächst versetzt und dann zur Trockene gebracht. Den Rückstand legt man in die Mitte einer flachen Platinschale und erhitzt diese an einer seitlichen Stelle rasch zum Glühen. Hierdurch entzündet sich die Masse an der der glühenden Stelle zugekehrten Seite und brennt, ohne vorher zu schmelzen und fast ohne zu spritzen, ruhig ab. Will man eine größere Menge auf einmal abrauchen, so empfiehlt es sich, die Schale mit einem sehr dünnen, völlig abschließenden, etwa quadratischen Platinblech zu bedecken. Die beim Erhitzen sich bildende Flamme wird dadurch gezwungen, über das Röstgut zu streichen, das Blech erglüht, die Masse fängt an ihrer ganzen Oberfläche Feuer und verbrennt unter starkem, aber gefahrlosem Erbeben des aufliegenden Bleches in ganz kurzer Zeit. Das Platinblech bleibt hierbei in den meisten Fällen fast blank. Hat man es mit in der Glühhitze flüchtigen Oxyden zu tun, so fügt man vor dem Abdampfen der Lauge eine kleine Menge Schwefelsäure zu. Der Rückstand besteht dann aus Sulfaten.

Zweite Verarbeitung.

Diese Verarbeitung, die, wie oben erwähnt, bereits eine ziemlich große Menge Rohmaterial (400 kg) umfaßte, wurde fast vollständig durchgeführt. Durch sie wurden die oft so verschlungenen Wege, denen die radioaktiven Körper, beziehentlich deren Spaltprodukte folgen, aufgeklärt, wodurch es ermöglicht ward, auch jene Bedingungen festzustellen, die bei der Verarbeitung der Hauptmenge noch zu berücksichtigen waren,

auf daß alle in den Hydraten enthaltenen oder darin entstandenen radioaktiven Körper, insoweit deren Lebensdauer eine experimentelle Erforschung gestattet, der quantitativen Untersuchung zugeführt werden konnten. Ich glaube nicht, daß diese Bemühung eine zu weitgehende war. Wenngleich es ja kaum einem Zweifel unterliegt, daß die verschiedenen Spaltprodukte oder andere radioaktive Wirkungen gebende Substanzen durch die primären Radioelemente wieder gebildet oder hervorgerufen werden können, so sind doch bei der Abscheidung dieser Körper so eigenartige Verhältnisse gegeben, wie sie später nicht leicht wieder nachgebildet werden könnten.

Die aus den früheren Verarbeitungen stammenden Präparate wurden in diese Verarbeitung von Fall zu Fall eingereiht.

Die Hydrate wurden diesmal direkt mit möglichst konzentrierter Salzsäure behandelt. Die Lösung wurde klären gelassen, der Niederschlag filtriert und nochmals mit Salzsäure ausgezogen. Rückstand: Gips, Bleisulfat u. dgl. Wismut und Erden frei. Die klare Lauge des zweiten Auszuges wurde mit der Hauptmenge vereinigt, das Wismut mit Wasser und verdünntem Ammoniak ausgefällt: Wismutfällung I. Die Lauge wurde eingeeengt. Hierbei schied sich ein brauner schleimiger Niederschlag aus. Er wurde mit Oxalsäure digeriert. Die gebildete Eisenoxalatlauge kam wieder zur Hauptmenge der Lauge zurück. Die im Rückstand gebliebenen Oxalate gegläht und in Salpetersäure gelöst. Unlöslicher Anteil: Sp. pfg.: Si. E.? Erden mit der Hauptmenge später vereinigt. Nun wurde die Lauge mit Oxalsäure im Überschuß gefällt, die Oxalate gewaschen und gegläht. Die Oxyde in Salpetersäure gelöst, reduziert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Nitratlauge wurden nunmehr nach dem Hydratverfahren so lange behandelt, bis das zuletzt gefällte Hydrat nur w. r. war: Th-haltige Hydrate I.

Die nach der ersten Oxalatfällung erhaltene Lauge wurde dann mit verdünntem Ammoniak fraktionsweise gefällt: Fraktionen 1 bis 10. Diese viel basisches Ferrioxalat enthaltenden Fällungen wurden mit Oxalsäure der Reihe nach extrahiert: Oxalsäurekochlauge 1 bis 10. Die Lauge dann noch zweimal gefällt: Fraktion 11 und 12. Diese Fällungen wurden gleich-

falls mit Oxalsäure ausgekocht: Oxalsäurekochlaugen 11 und 12. Mit der zwölften Fällung war die Lauge erschöpft, so daß Ammoniak auch im Überschusse keine Fällung mehr bewirkte. Die zwölf Oxalatfraktionen bezeichne ich mit »Nachfällungen«. Sie waren alle in mehr oder weniger hohem Grade radioaktiv.

Die Fraktionen 1 bis 5 wurden, da sie ziemlich gleichartig waren, vereinigt, geglüht und die Oxyde sodann mit Salpetersäure erwärmt. Ein Teil blieb hiebei ungelöst. Die gewonnene Nitratlauge wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach dem Hydratverfahren zweimal gefällt. Die calciumreiche Mutterlauge mit Ammoniak gefällt, die gefällten Hydrate in Salpetersäure gelöst und nochmals mit Oxalsäure gefällt.

Die Verarbeitung der Fraktionen 6 und 7 erfolgte analog jener der Fraktionen 1 bis 5.

Fraktion 8 war stärker radioaktiv als die früheren und wurde deshalb getrennt behandelt. Es wurden drei hydratische Fällungen gemacht. Erste Fällung r., dritte f. i. a.

Die Fraktionen 9 und 10 waren stärker wismuthaltig als die vorhergehenden. Ein Teil des Wismuts wurde durch Wasser und verdünntes Ammoniak aus der eingeeengten Nitratlösung abgeschieden. Weitere Verarbeitung wie oben.

Fünf Hydratfällungen. Auch die letzte Fällung war noch r. Die Nitratmutterlauge wurde mit Oxalsäure aus stark saurer Lösung fraktioniert gefällt. Die beiden ersten Fraktionen waren f. i. a., dritte Fraktion r. (ad Ac).

Das mit verdünntem Ammoniak abgeschiedene Wismut war st. r. Es wurde nochmals in Salpetersäure gelöst, dann mit Wasser gefällt, Wismutfällung nun f. i. a.

Die Lauge, mit Ammoniak gefällt, gab ein stark radioaktives Hydrat. Auch die eingeeengte Lauge war r.

Die Fraktionen 11 und 12 waren uranreich. Sie wurden geglüht und in Salpetersäure gelöst. Verarbeitung wie oben. Vier hydratische Fällungen: w. r. Diese wurden in Salpetersäure gelöst und auf Uranylнитrat fraktioniert. Die Uranfraktionen waren f. i. a. Die Radioaktivität ging in die Lauge. Die Hauptmutterlauge wurde mit Ammoniak gefällt, die Calciumammonnitratlauge mit den übrigen Fällungen vereinigt und rückgestellt,

das Hydrat in Salpetersäure gelöst und abermals auf Uranyl-nitrat krystallisiert. Die Krystallausscheidungen waren wieder f. i. a. Die stark erdhaltige Mutterlauge trübte sich beim Verdünnen mit Wasser. Es entstand allmählich eine weißer Niederschlag: i. a. Sp. pfg.: Ca, F, etwas La, im wesentlichen somit CaF_2 .¹ Die vom Niederschlag abgegossene Lauge wurde mit verdünntem Ammoniak gefällt. Nach drei Fällungen war die Mutterlauge uranfrei. Die hydratischen Fraktionen, w. r., waren in Salpetersäure nicht ganz löslich. Der unlösliche Anteil der ersten Fällung war lichtgrau, klebrig und ließ sich erst nach Wochen klar filtrieren, s. st. r. Sp. pfg.: La, Y, Ce etc., etwas Ca. Der chemischen Analyse zufolge, Säure: Kieselfluorwasserstoffsäure: Silicofluoride I.

Die zweite und dritte Fällung war w. r.

Alle aus den Fraktionen 1 bis 12 stammenden Erdnitratlösungen wurden zurückgestellt.

Wismutfällung I.

Sie wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung erst mit Wasser, dann mit verdünntem Ammoniak gefällt. Diese Fällungen waren gelblich bis bräunlich. Die Mutterlauge der Wismutfällungen mit Ammoniak gefällt. Die gefällten eisenhaltigen Hydrate wurden mit Oxalsäure ausgekocht und die Oxalate gesammelt, die Fällauge rückgestellt.

Erste Wismutfällung. Sie wurde nochmals in Salzsäure gelöst und dann wieder mit Wasser und verdünntem Ammoniak gefällt, die Lauge abermals mit Ammoniak ausgefällt. Die Hydrate mit Oxalsäure ausgekocht, die Oxalate gegläht. Oxyde r. In Salpetersäure gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet. Sulfide w. r. Die Lauge wurde basisch gefällt. Die beiden ersten Fällungen, die etwas eisenhaltig waren, wurden wieder mit Oxalsäure gekocht, die Oxalate gesammelt: »Oxalate ex Wismutfällung«. Eisen-Oxalatlauge mit Ammoniak nachgefällt; die Oxalate wie die zuerst verbliebenen behandelt.

¹ Das Öffnungsfunkenspektrum des CaF_2 unterscheidet sich von dem des CaO durch einige charakteristische Banden im Rot und Orange. Durch diese Reaktion kann selbst die kleinste Spur von Fluor mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Zweite und dritte Fällung der Nitrate wie die erste behandelt. Die Erdnitratlaugen wurden vereinigt und mit Oxalsäure fraktioniert gefällt, die Oxalate geglüht, in Salpetersäure gelöst, Erdnitratlauge zurückgestellt. Die Fällaugen wurden verglüht; sie ergaben einen manganhaltigen, wenig radioaktiven Rückstand.

Verarbeitung der in Salpetersäure unlöslich gebliebenen Rückstände der Nachfällungen.

Rückstände der Fraktionen 1 bis 5, 9 und 10. Sie wurden erst mit Schwefelsäure, dann mit Salzsäure aufgeschlossen. Der verbliebene Rückstand von 1 bis 5 war i. a., von 9 und 10 w. r.

Die Rückstände von 6 und 7, 11 und 12, wurden direkt mit Salzsäure aufgeschlossen. Der Rückstand von 12, der eine violette Farbe besaß, war r.

Der von 6 bis 7 gebliebene unlösliche Teil wurde mit Schwefelsäure behandelt.

Die Laugen der Aufschlüsse, die separat gehalten wurden, wurden mit Ammoniak gefällt. Aus den Fällaugen schieden sich allmählich braune Niederschläge aus, w. r.

Die Erdhydrate wurden in Salpetersäure gelöst. Hierbei blieb ein Teil unlöslich; s. w. r. Die Nitratlaugen wurden wieder basisch gefällt. Die radioaktiven Hydrate wurden in Salpetersäure gelöst, mit Oxalsäure gefällt und mit Ammoniak nachgefällt; s. r.

Die eisenhaltigen Fällaugen wurden zurückgestellt.

Die Erdnitratmutterlauge der basischen Fällungen wurde mit Oxalsäure gefällt, die Oxalate geglüht und in Salpetersäure gelöst. Nitratlauge zurückgestellt.

Verarbeitung der Th-haltigen Hydrate I.

Sie bildeten eine gelbe, amorphe, st. r. Masse, die durchdringende Strahlen gab und viel Emanation entwickelte; im Dunkeln leuchtete sie. Beim Auflösen in Salpetersäure schied sich ein gelblicher Niederschlag aus. Er wurde in konzentrierter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Oxalsäure reduziert, wobei sich eine farblose Fällung bildete; Sp. pfg.; Zr. i. a.

Die stark salpetersaure Lösung gab, mit Ammoniak teilweise abgestumpft, neuerdings eine weiße dichte Fällung. Sp. pfg: E?, etwas Zr, i. a. Bei weiterem Zusatz von Ammoniak entstand zuerst eine gelbe, st. r. Fällung, dann eine bräunliche, nur r. Die Lauge war farblos geworden. Mit Ammoniak gefällt, Hydrat: Sp. pfg.: Ce. Die zweite und dritte Fällung wurden in Salpetersäure wieder gelöst, von dem ungelöst gebliebenen kleinen Anteil abfiltriert, i. a., die Lösung mit Oxalsäure gefällt und mit Ammonoxalat extrahiert. Diese thorhaltige Lösung wurde später mit der Hauptmenge vereinigt.

Die die Hauptmenge des Thors enthaltende, stark saure Nitratlösung wurde mit Oxalsäure gefällt, die saure Mutterlauge mit Ammoniak nachgefällt. Die aus diesen Fällungen stammenden Oxalate wurden nun zusammen mit Ammonoxalat behandelt. Der bei dieser Behandlung verbliebene Rückstand war s. w. r. Die Thorammonoxalatlösung gab, mit Salpetersäure gefällt, ein weißes s. st. r. Oxalat, das auffallenderweise reichlich Emanation entwickelte. Die Oxalatfällungen, die viel Uran enthielten, wurden mit Ammoniak neutralisiert, eingedampft und krystallisieren gelassen. Es schieden sich zunächst etwas eisenhaltige Ammonoxalate aus. Dann folgten eisenfreie Salze. Nach weiterem Eindampfen krystallisierte schließlich Uranammonoxalat. Die Lauge enthielt neben Uran auch noch andere Körper. Alle Fraktionen wurden mit Ammoniak gefällt. Eine Probe der Mutterlauge dieser uranhaltigen Fällung verglüht, gab einen f. i. a. Rückstand. Die Hydrate der ein wenig Eisen enthaltenden Fällung waren r., die der fast reinen Uransalze f. i. a.

In Salpetersäure gelöst, eingedampft, mit Wasser aufgenommen, gaben sie nur wenig Rückstand: Sp. pfg.: Si, Zr, etc. — (Th = 0). Sämtliche Thorammonoxalatfraktionen, auch die der früheren Verarbeitungen, wurden nun vereinigt und in kochender Ammonoxatlösung gelöst. Nach mehrtägigem Stehen schied sich aus dieser Lösung eine rosafarbene Krystallkruste aus.

Von da ab entwickelte sich die erste Thorreihe. Nach der fünften Reihe nahm die Radioaktivität der Endlauge ab. Es wurden sieben Reihen gemacht. Die ersten Fraktionen der Reihen waren Doppelammonoxalate der seltenen Erden.

Erste Fraktion der vierten Reihe s. w. r., erste und zweite Fraktion der fünften Reihe w. r.

Erste Fraktion der sechsten und siebenten Reihe st. r., Sp. pfg.: E?, Cp wenig, Ad, Sc, Er. — (Th = 0).

Die letzten Thorammonoxalate waren fast rein. Diese Salze führten die Radioaktivität; doch krystallisierten sie nicht so leicht wie die gewöhnlichen Thorsalze. Es sei bemerkt, daß die Lauge keine Thormetasalze enthielt.

Die letzte Mutterlauge, die sich beim Verdünnen mit Wasser etwas trübte, wurde mit Salpetersäure gefällt. Die Lauge mit Ammoniak gefällt; s. w. r. Diese Fällung bestand hauptsächlich aus Uran. Lauge hiervon verglüht: Rückstand s. w. r.

Die thorreichen Fraktionen wurden gelöst, mit den Thorlaugen vereinigt und mit Wasser versetzt. Die Lösung ließ krystalline Oxalate fallen; s. st. r. Sp. pfg.: Sc; Yb (50%); Er; Th etwa 5%. Das Scandiumspektrum war etwas verändert. Die Linien im Blau erschienen strahlend, während die im Gelb eben nur sichtbar waren. Diese Fällung wurde nochmals in Ammonoxalat gelöst und abermals mit Wasser versetzt. Die klare Lauge von der Oxalatfällung abgegossen und mit Salpetersäure gefällt, Fällung s. st. r., mit den anderen Thorsalzen vereinigt. Die Oxalatfällung wurde mit den letzten Doppelammonoxalaten nochmals gemeinsam gelöst. Erste Krystallabscheidung: thorfrei, s. st. r. Die Lauge wieder mit Wasser gefällt; Fällung: s. w. r. Sp. pfg.: Hauptsächlich Sc. Scandium führt somit keine radioaktiven Körper. Die Mutterlauge der Scandiumfällung, mit Salpetersäure angesäuert, gab nur eine sehr geringe Fällung, doch war sie s. st. r. Lauge hiervon, verdampft und verglüht, gab einen weißen Rückstand: s. w. r. Sp. pfg.: Sc, fast rein.

Diese Versuche zeigen, daß gewisse Yttererden, aus Thoronium-Lösungen abgeschieden, radioaktive Eigenschaften besitzen. Diese Radioaktivität verlor sich indes nach einigen Monaten fast vollständig.

Alle Thorlaugen wurden nun mit Salpetersäure gefällt. Die Fällauge verglüht, ziemlich reichlicher Glührückstand, s. w. r. Sp. pfg.: Sc.

Die Thorammonoxalatfällung war somit stark scandiumhaltig.

Man ersieht daraus, daß aus Ammonoxalatlösungen Scandium von Thor weder durch Fällern mit Wasser noch auch durch Fällern mit starken Säuren, trotz der Leichtlöslichkeit des Scandiumoxalates, vollständig getrennt werden kann. Die Thoroxalate wurden mit Ammoniak in der Hitze zersetzt. Die Lauge eingedampft, nach erfolgter Ammonoxalatausscheidung mit Ammoniak gefällt, st. r.

Restlauge verglüht, Rückstand f. i. a. Sp. pfg.: Cp wenig, Ad, u. a. Linien, Sc. — (Th = 0).

Das Thorhydrat (richtiger thorsaurer Ammon) wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die Lösung ließ nach kurzer Zeit Oxalate fallen; sie wurden wieder mit Ammoniak zersetzt. Nach zweimaliger Behandlung war alles in Lösung. Die ammoniakalischen Laugen wurden verdampft und verglüht. Sie gaben nur sehr wenig Rückstand, f. i. a. Aus der gewonnenen Thorammonnitratlauge entwickelte ich die erste Thorammonnitratreihe.

Die stark salpetersaure Lauge wurde am Wasserbad eingedampft, bis sich eine am Boden der Schale festhaftende Krystallkruste ausgeschieden hatte. Die Lauge wurde in der Hitze abgegossen und das Abscheidungsverfahren fortgesetzt. Nach einigen Reihen war alles Scandium in der letzten Lauge. Die erste Krystallfraktion wurde zweimal aus wässriger Lösung umkrystallisiert. Das saure Salz verwandelte sich hierbei in das neutrale. Dieses bildete erst spießige Krystalle, dann erfolgte Umwandlung per se in dick prismatische, die sich nach etwa 10 Tagen wieder in spießig-blätterige verwandelten. Abgestellt Mitte Dezember 1908. Menge: zirka 10 g. Das stark geglühte Oxyd dieses Salzes war rein weiß; h. r.; Sp. pfg.: Th, rein. Eine Probe dieses Oxydes übergab ich im Frühjahr 1909 der Radium-Kommission zur weiteren Prüfung. Darüber berichteten St. Meyer und R. v. Schweidler im Anzeiger der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, 1909, Nr. XIV, p. 239.

Sie konstatierten, daß dieses Präparat das von Boltwood entdeckte Jonium enthielt, und berechneten dessen Gehalt, wie eingangs erwähnt, auf $2\frac{1}{2}\%$.

Nach einiger Zeit begannen die Thorammonnitratkrystalle, die etwas Mutterlauge enthielten, sich zu trüben und wurden schließlich undurchsichtig und milchweiß. Sie riechen zurzeit deutlich nach Stickoxyden. Beim Auflösen in reinem Wasser, in welchem sie klar löslich sind, entwickeln sie in reichlicher Menge Gase, die farb- und geruchlos sind. Über die Zusammensetzung dieser werde ich später berichten.

3·94 g dieses 14 Monate alten Salzes, das vor der Versendung leicht über Schwefelsäure getrocknet worden war, übergab ich Mitte Jänner 1910 gleichfalls der Radium-Kommission.

Die schwach gelbliche Mutterlauge der letzten Thorammonnitratausscheidung bestand zum größten Teil aus Scandium. Sie gab, mit Schwefelsäure versetzt, eine reichliche Fällung, die im Dunkeln luminisierte. In Wasser gelöst, blieb ein i. a. Rückstand. Sp. pfg.: Sc u. andere Linien. E.? — (Th = 0). Die Lösung, mit etwas Ammonsulfat eingeengt, gab eine weiße Krystallkruste. Sp. pfg.: Sc und zirka 20% Th. Mit Ammoniak zersetzt; als Hydrat abgestellt. Lauge mit Ammoniak gefällt, gekocht, Niederschlag rein weiß, Mutterlauge gelb. Sp. pfg. des Niederschlages: sehr linienreiches Spektrum, darin die Yb-Elemente, wenig Th und sehr wenig Sc. Lauge verglüht; Sp. pfg.: Th wenig, Ad, Cp wenig; E.? — (Sc = 0), st. r.

Die zweite Fraktion der Thorammonnitratreihe wurde als saures Salz abgestellt. Die Mutterlauge hiervon mit Ammoniak gefällt und gleichfalls abgestellt. Alle Endmutterlauge wurden eingedampft und dann niedergeschmolzen, beziehungsweise verglüht.

Die erste Mutterlauge der zweiten Fraktion der Thorreihe lieferte eine sehr geringe Menge eines schwarzen Rückstandes, e. r., der mit Salpetersäure aufgenommen wurde. Die Platinschale war selbst nach kräftigem Scheuern noch r. Unlöslicher Teil (Platin) r. Lösung st. r. Auf Ammoniakzusatz fielen etliche eben sichtbare Flöckchen. Filterchen e. r. Das Elektroskop konnte nicht mehr geladen werden. Das Präparat entlud den stark geriebenen Glasstab auf etwa 5 cm Entfernung in etwa einer Sekunde vollständig.

Die Radioaktivität dieser winzigen Fällung war schätzungsweise mehrtausendmal größer als jene des stärkstaktiven, reinen $\text{Th}(\text{Jo})\text{O}_2$. Bevor ich indes irgendwelche Vorkehrungen zwecks quantitativer Untersuchung treffen konnte, begann die ionisierende Kraft abzuklingen. Nach 4 Stunden war sie annähernd bereits auf die Hälfte gesunken.

Die Lauge dieser höchst radioaktiven Fällung gab, mit Ammonoxalat versetzt, eine sehr geringe Menge Niederschlag; e. r. Die Lauge vom Niederschlag gab, verglüht, einen kaum sichtbaren, doch e. r. Rückstand.

Die zweite Mutterlauge der Scandium- (Thor-) Fällung wurde bis zur Ammondisulfatbildung abgeraucht. Die Schmelze war in Wasser klar löslich. Ammoniak gab ebenso wie Ammonoxalat keine Fällung.

Die dritte Mutterlauge der Erdfällungen wurde wie die zweite behandelt. Sie gab keine radioaktiven Fällungen.

Die durch längere Zeit fortgesetzten Beobachtungen ergaben, daß die Radioaktivität all dieser Produkte nur eine vorübergehende, mehr oder weniger rasch abklingende war; dauernd und in unveränderter Stärke erhielt sie sich nur in jenen Präparaten, die Thor enthielten.

Zum Vergleichen der Strahlungsintensitäten, die gleichartige radioaktive Fraktionen einer Reihe gaben, bediente ich mich einer Art Radioaktivitätswage. Sie bestand im wesentlichen aus zwei gleichgebauten, mit Spiegelablesung versehenen Elektroskopen, die ähnlich ausgeführt waren wie jenes Instrument, das ich eingangs dieser Abhandlung kurz geschildert habe. Beide Elektroskope waren in Augenhöhe, 40 *cm* etwa voneinander entfernt, auf einem tragbaren Stativ befestigt. Zwischen ihnen befand sich, an der gemeinsamen Bodenplatte angeschraubt, ein starkes Eisenblech. Die Skalen der Elektroskope konnten ohne Veränderung des Standpunktes leicht abgelesen werden. Alle leitenden Bestandteile waren aus Platin gemacht. Auf Platinstückchen von einigen Quadratcentimetern Oberfläche waren etwa 2 *mm* hohe Formen von bestimmtem Querschnitt mit Gold aufgelötet, die nach bestimmten Maßen

abgedeckt werden konnten. Die zu prüfende Substanz wurde mit genau passenden Stempeln gleichmäßig in die Hohlform eingedrückt und dann glatt gestrichen. Diese Formen verwendete ich jedoch nur zur Prüfung der weniger kostbaren und weniger starken Substanzen. Bei allen mit h. r. oder e. r. bezeichneten Fraktionen bediente ich mich kleiner Hohlzylinderchen, die auf kurze, in der Mitte des tragenden Blechstückchens angelötete Dorne lose aufgesetzt werden konnten. So war es leicht möglich, die fest eingedrückte Substanz nach Beendigung des Versuches ohne jeden Verlust aus dem Zylinderchen wieder herauszustößen.

Die Lochweiten der Zylinderchen, die verschieden groß waren, standen zueinander in einem bestimmten Verhältnis, ähnlich wie dies bei den Gewichten einer Wage der Fall ist.

Die zweite Fraktion der Thor-(Jo-)Ammonitratreihe, dargestellt 7. Dezember 1908, benützte ich als Ausgangsmaterial für einige Versuche, die ich teilweise zu dem Zwecke ausgeführt habe, eine zur Anreicherung des Joniums geeignete Methode ausfindig zu machen.

Erster Versuch. Fraktionierung mit Fluorwasserstoffsäure.

Zweiter Versuch. Fraktionierung mit Kieselfluorwasserstoffsäure.

Beide Versuche ergaben ein negatives Resultat. Das Jonium ließ sich trotz mehrfacher Fraktionierung in bestimmten Fraktionen nicht anreichern. Die Silicofluoride luminisierten im Dunkeln grünlich.

Die Thor- (Jo-) Fällungen und Laugen wurden wieder in das Nitrat verwandelt. Es ist bemerkenswert, daß die bei der Rückverarbeitung gewonnene reine Kieselsäure, selbst unmittelbar nach deren Abscheidung, i. a. war, somit weder induzierte Aktivität noch auch radioaktive Spaltprodukte mit sich führte.

Dritter Versuch. Das rückgewonnene reine Thor-(Jo-) Ammonitrat, das zirka 5 g $\text{Th}(\text{Jo})\text{O}_2$ enthielt, wurde in Wasser (zirka 100 cm^3) gelöst und mit drei Tropfen Schwefelsäure versetzt. Nach einigen Tagen trübte sich die Lösung und es

fiel ein sich langsam vermehrender, weißer Niederschlag aus. Nach 226 Tagen filtrierte ich diese der Menge nach geringe Fällung ab. Der Niederschlag konnte mit Wasser, worin er fast unlöslich war, gewaschen werden. Sp. pfg.: Th, rein; s. st. r. Er wurde in Wasser aufgerührt, mit Ammoniak kochend zersetzt. Lauge hiervon enthielt Ammonsulfat. Sie gab abgedampft einen f. i. a. Rückstand. Dieser verglüht (er enthielt merkwürdigerweise organische Körper) lieferte eine sehr geringe Menge Rückstand, der s. w. r. war. Er war in Wasser löslich und reifte nicht. Der hydratische Rückstand löste sich in verdünnter Salpetersäure schon in der Kälte leicht auf. Die Lösung war ein wenig trübe. Ammonsulfat bewirkte keine Vermehrung der Trübung. Nach einer Stunde etwa klärte sich die Lösung. Nun wurde sie mit stark verdünntem Ammoniak bis zur ganz schwach sauren Reaktion abgestumpft. Es bildete sich abermals eine leichte Trübung; nach einigen Stunden konnte die fast verschwindend kleine Menge Niederschlag filtriert werden. Das Filterchen war r. Die Thor-(Jo)-Lösung wurde mit Ammoniak gefällt und gewaschen, die Mutterlauge abgedampft. Der Abdampfrückstand i. a. Glührückstand s. w. r. Eine aus dem Thor-(Jo)-Hydrat durch Glühen dargestellte Probe von $\text{Th}(\text{Jo})\text{O}_2$ erwies sich, mit normalem $\text{Th}(\text{Jo})\text{O}_2$ verglichen, als gleich radioaktiv.

Vierter Versuch. Die von unlöslichem Thor-(Jo)-Sulfat abgegossene Lauge wurde am 15. Dezember 1909 abermals mit drei Tropfen Schwefelsäure versetzt. Es bildete sich kein Niederschlag mehr. Nach 6 Wochen unterbrach ich den Versuch und fällte die Lauge, nachdem sie ausgekocht worden war, mit ausgekochtem verdünnten Ammoniak. Die ammoniakalische Mutterlauge der Fällung wurde sofort eingeeengt. Sie blieb auf Zusatz von viel Ammoniak klar. Ammonoxalat hingegen bewirkte nach längerer Zeit eine eben noch merkbare Fällung. Die Lauge samt Niederschlag wurde eingedampft, verrauchte und verglüht. Es hinterblieb eine äußerst geringe Menge Rückstand, s. w. r. Er war bis auf eine Spur (SiO_2) wasserlöslich. Ammoniak gab keine Reaktion, Ammonoxalat wieder eine Spur Fällung, f. i. a. Lauge hiervon abermals verglüht, f. i. a. Sp. pfg.: Na, Spur K, Li und Mg.

Fünfter Versuch. Das am Filter haftende Thor- (Jo-) Hydrat ex Versuch 4 wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Filter gewaschen. Lauge und Waschwasser mit etwas Bariumchlorid versetzt und mit wenig Schwefelsäure gefällt. Bariumsulfatfällung: r. Die Fällauge vorsichtig abgestumpft. Es entstand eine Spur Nachfällung, i. a. Die Thor-(Jo-)Lauge wurde mit Ammoniak ausgefällt. Hydrat war h. r. von normaler Stärke. Bariumsulfat bewirkt demnach keine Anreicherung oder Trennung des Joniums von Thor.

Sechster Versuch. Fällung mit Thiosulfat. Reines Thor-(Jo-)Hydrat ex Versuch 4 in Salpetersäure gelöst. Mit Ammoniak vorsichtig abgestumpft und mit Natriumthiosulfat fraktioniert gefällt. Auch dieser Versuch ergab kein positives Resultat.

Glühversuche mit reinem Thor-(Jo-)Oxyd.

a) In der Flamme. Das Oxyd wurde in Form eines zarten, porösen Fadens, wie man ihn leicht durch Veraschen eines mit der Nitratlösung imprägnierten Baumwollfadens erhält, angewendet.

Nach zehnstündigem Erhitzen in dem heißesten Teile einer mit scharfem, blauviolettem Kegel brennenden Bunsenflamme hatte das Oxyd keine Einbuße seiner Radioaktivität erlitten. Auch ein halbstündiges Erhitzen in der Knallgasflamme bewirkte keine nennenswerte Veränderung.

b) Im Kohlebogen. Das Oxyd hatte die Gestalt dünner, etwa 1 mm im Querschnitt haltender Stäbchen. Sie waren dicht und so hart gebrannt, daß sie ohne Gefahr des Zerbrechens angefaßt werden konnten. Sie wurden mit dem einen freien Ende seitlich in den heißesten Teil des Bogens langsam eingeführt und in Mitte der beiderseits etwa $\frac{1}{2}$ cm entfernt stehenden Elektroden festgehalten. Das Oxyd leuchtete graduell heller als die Kohlenspitzen, und zwar mit blauweißem Lichte. Schon nach einminütigem Glühen war die Oberfläche leicht verglast. Bei 3 Minuten langem Glühen begann das Stäbchen, das ungeschmolzen blieb, deutlich zu schwinden. Bei längerem Erhitzen sprang das am stärksten glühende Spitzchen oftmals unter leichtem Krachen ab. Nach dem Glühen wurden die

Endchen abgesprengt. Mit gleich großen, nur im Knallgasgebläse geglühten Stückchen verglichen, ließen diese Proben eine Abnahme der Aktivität nicht erkennen.

Verarbeitung der übrigen thorhaltigen Fraktionen.

Es waren die folgenden:

- a) Oxalate der Wismutfällungen,
- b) Hydratische Fällungen der Nachfällungen,
- c) einige weniger aktive Hydrate aus dem »Eisenhydrat« der Wismutfällungen.

Im Laufe dieser Verarbeitung habe ich abermals mehrere chemische Versuche gemacht, das Jonium in den Thorfraktionen anzureichern. Aber auch diese schlugen fehl.

a) Oxalate der Wismutfällungen. Sie wurden mit konzentrierter Salpetersäure bis zur beginnenden Zersetzung der Oxalate gekocht, geglüht, dann mit Salpetersäure digeriert, in Wasser gelöst und mit Salpetersäure gefällt. Die Metasalze mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Sulfat weiß, h. r. In Wasser gelöst, blieb nur wenig Rückstand, h. r. Sp. pfg.: Th und Si. Klare Sulfatlauge durch Erhitzen fraktioniert. Es erfolgte keine Joniumanreicherung. Die reinen Thorfraktionen wurden vereinigt und mit Oxalsäure gefällt. Alle Laugen zur folgenden Verarbeitung.

Die unter b) und c) angeführten Fraktionen, zu denen noch die eben erwähnten Laugen von a) kamen, wurden gemeinsam verarbeitet. Klare, tiefgelbe Nitratlauge, stark sauer, mit Oxalsäure zweimal gefällt, Oxalate verglüht. Oxyde rostbraun, st. r. Cerreich. Nitratlösung mit Alkohol reduziert, zweimal ausgeschieden, mit Ammoniak gefällt.

Erste Fällung war gelb, die Lauge schwach rosafarben. Fällung in Salpetersäure gelöst und wiederum aus stark saurer Lösung mit Oxalsäure gefällt: st. r.

Zweite Fällung, s. w. r. Gelöst, reduziert, nochmals den vierten Teil der Basen etwa mit Ammoniak gefällt: s. w. r. Fällung.

Der Menge der st. r. Fällungen nach enthielten diese Präparate nur ziemlich wenig Thor (Jo).

Die Oxalate der dritten und vierten Fällung, die sich aus schwachsaurer Lösung gebildet hatten, waren grünlich und anfangs nur s. w. r. Schon nach 24 Stunden aber stieg ihre Radioaktivität beträchtlich an. Sie wurden geglüht in Salpetersäure gelöst, die Cerisalze hierauf mit Alkohol reduziert und die Lösung mit Ammoniak bis zur Entfärbung gefällt. Diese Fällung war gelb und st. r. Sie wurde wieder in Salpetersäure gelöst und aus stark saurer Lösung mit Oxalsäure gefällt. Es bildete sich nur eine geringe, doch st. r. Fällung. Sie wurde mit den Thorfällungen vereinigt. Die Radioaktivität der Rückstände, die Ac-Spaltprodukte enthielten, klang rasch ab.

Die thorreichen Fraktionen wurden verglüht, in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Alkohol reduziert und wiederholt basisch gefällt, bis die letzte Fällung stark erbiumhaltig geworden war. Hierauf wurde das Thorhydrat in Salpetersäure gelöst, die Lösung vorsichtig abgestumpft und sehr wenig basisch gemacht. Beim Kochen trat eine starke Fällung ein. Die Fällung wurde wiederholt, bis das Thorhydrat rein war. Eine Anreicherung der Radioaktivität erfolgte hierbei nicht.

Ein weiterer Versuch war der folgende: reines Thoroxalat wurde in verdünnter Salpetersäure heiß gelöst und krystallisieren gelassen und wiederholt fraktioniert. Auch in diesem Falle blieb die Radioaktivität unverändert. Alle Laugen der thorreichen Oxalatfällungen wurden vereinigt, verglüht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen; es entstand eine gelbgrünliche Lösung und ein grauer Niederschlag. Sp. pfg. des Niederschlages: Sc, fast rein; etwas Si. Der Niederschlag (Scandiumammonsulfat) wurde in Wasser gelöst und mit Oxalsäure gefällt: Scandiumoxalat, rein, abgestellt. Die Lauge mit Ammoniak gefällt gab eine uranhaltige Fällung, f. i. a. Glührückstand der Lauge hiervon: f. i. a.

Sämtliche Thoroxalatfraktionen wurden in Ammonoxalat heiß gelöst. Die Lösung fraktioniert. Die schwerer löslichen Anteile abgeschieden. Die vereinigten Thorlaugen mit Salpetersäure gefällt. Aus der Mutterlauge dieser Fällung fiel durch Ammoniak ein weißes Oxalat. Sp. pfg.: Sc, fast rein. Die Thoriumammonoxalatfällung mit Ammoniak zersetzt. Nach dreimaliger Zersetzung schied sich aus der klaren Lösung ein in

Salpetersäure unlöslicher Rückstand aus. Sp. pfg.: Th, E.? Die Thorammonnitratlauge wurde eingedampft. Das Salz krystallisierte in Nadelchen aus, die allmählich trübe wurden. Die überstehende Mutterlauge war von Erbium schwach rosa gefärbt. Aus diesem Präparate entwickeln sich seither ununterbrochen Gase.

Ich habe oben erwähnt, daß die die Nitrate der seltenen Erden enthaltende Lösung so lange basisch gefällt wurde, als die gefällten Hydrate sich radioaktiv erwiesen. Während bei den meisten dieser Laugen die Erschöpfung sich sehr rasch vollzog, verzögerte sie sich bei einigen in auffallender Weise. Diese lieferten selbst über die fünfte Fällung hinaus mehr oder weniger deutlich radioaktive Hydrate. Wurden dann die Nitratlauge, aus denen diese Fällungen stammten, stark sauer gemacht und nun mit Oxalsäure fraktioniert gefällt, so zeigte sich, daß die radioaktiven Bestandteile in der Mutterlauge der Oxalatfällungen sich anreicherten; durch nachfolgendes allmähliches Abstumpfen der Lauge mit Ammoniak wurden dann Fraktionen erhalten, die s. st. r. waren. Ich unterwarf diese wie auch die hydratischen Fällungen einer besonderen Untersuchung.

a) Hydratische Fällungen. Dritte bis fünfte Fällung der aus Fraktion 9 bis 10 der Nachfällungen stammenden Erdnitrate.

In Salpetersäure gelöst, aus stark saurer Lösung mit Oxalsäure fraktioniert gefällt.

Erste und zweite Fraktion, die Hauptmenge enthaltend, f. i. a. Dritte Fällung nach dem Abstumpfen erhalten, rein weiß, st. r.; nach 24 Stunden s. st. r. Mutterlauge nach der dritten Fällung basisch gemacht, gab wenig Niederschlag, s. w. r.

Letzte Lauge verglüht, sehr wenig Rückstand, w. r.

Aus diesen Reaktionen folgt, daß der radioaktive Bestandteil in Säure ziemlich leicht löslich sei, in saurer Ammonoxalatlösung jedoch schwer lösliche Oxalate bilde.

b) Oxalate, gewonnen aus den Laugen der Hydrate. Verglüht. Oxyd in verdünnter Salpetersäure gelöst; löste sich stürmisch bis auf leichte Trübung auf. Sp. pfg.: La, Ca etc. Spur Nd.

Auf Zusatz von ein paar Tropfen Schwefelsäure fiel eine winzige Menge Niederschlag, w. r., später i. a.

Mit Ammoniak abgestumpft, Spur Fällung, s. r., später i. a.

Mit Ammoniak ausgefällt. Reichlich Fällung, r. Steigt langsam an. Jetzt, d. i. nach acht Monaten, s. st. r.

Ammoniakalische Lauge mit Ammonoxalat gefällt. Fällung st. r. Nach 24 Stunden s. st. r. Nach 8 Monaten nur r. Lauge von Calciumammonoxalat, verglüht, fast kein Rückstand, doch s. st. r. Auf feuchtem Filtrierpapier gesammelt, verascht, h. r., nach 6 Monaten w. r.

Der in den oben bezeichneten Fraktionen enthaltene primär radioaktive Körper dürfte mit dem in den Manganiten enthaltenen nicht identisch sein.

Verarbeitung der die seltenen Erden enthaltenden jonium-freien Nitratlauge.

Sie enthielten fast ausschließlich Ceriterden. Es lagen vor jene der Hauptfällung und jene der Nachfällungen (Fraktion 1 bis 10). Sie wurden in gleicher Weise, jedoch getrennt verarbeitet. Mit Ammoniak gefällt. Hydrate an der Luft oxydiert, in Salpetersäure gelöst; Cersalze abgeschieden, in Salpetersäure gelöst, nach Ammonnitratzusatz auf Ceriammonnitrat kristallisiert. Dieses mehrmals umkristallisiert: i. a.

Die Ceriammonnitate führen somit keine radioaktiven Körper. Die Mutterlauge der Cerfällungen mit Ammonnitrat versetzt, aus saurer Lösung reihenweise fraktioniert, bis die ersten Fraktionen der Reihe neodymfrei waren. Fraktionen abgestellt. Sie waren anfangs durchwegs i. a. oder f. i. a. Die Endlauge der Cerireihen waren etwas r. Ebenso die hydratische Fällung der Endlauge der Lanthan-Praseodym-Neodymreihe sowie die Endlauge selbst. Die Lanthanfraktionen wurden zu je drei vereinigt, in Wasser gelöst, mit Ammoniak abgestumpft, mit etwas Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt und gekocht. Erste Fällung st. r., zweite Fällung r., dritte Fällung s. w. r., vierte Fällung f. i. a. Sämtliche Fällungen farblos.

Nach der Fällung mit Kieselfluorwasserstoffsäure wurden die gleichartigen Fraktionen der beiden Reihen vereinigt.

Die Endlaugen der beiden Ceriammonnitratreihen, die basischen Fällungen der Endlaugen der Lanthanreihe sowie die Endlauge der Lanthanreihe der Nachfällungen wurden in ähnlicher Weise wie die Lanthanfraktionen behandelt und gaben gleichfalls mehrere radioaktive Fällungen.

Untersuchung der Silicofluoridfällungen.

a) Dritte Fällung der Lanthanreihe der Nachfällungen. Mit Ätzkali zersetzt. Filtriert und gewaschen. Oxydierte sich an der Luft. Mit kalter Salpetersäure behandelt, entstand fast farblose Lösung. Cermetasalz und Kieselsäure blieben im Rückstand. Die stark saure Lösung wurde mit Ammoniak gefällt. Sp. pfg.: Ce und La, i. a. Lauge mit wenig Schwefelsäure versetzt, gab eine weiße Fällung, h. r. Sp. pfg.: Ba. Metasalz und Kieselsäure mit Wasser digeriert, bildete sich eine braune Lösung. Kieselsäure blieb im Rückstand i. a. Die Cerlösung wurde mit Salpetersäure gefällt, die Fällung gewaschen: r. Sp. pfg.: La und Ce, E.? In Wasser gelöst, eingedampft und mit Salpetersäure digeriert. Nach zwölfstündigem Erhitzen hatte sich ein Teil gelöst; die Lösung wurde zu den anderen Cer-Lanthanlaugen hinzugegeben. Der Rückstand war wasserlöslich. Sp. pfg.: La und Ce, st. r. Stark fluorhaltig.

b) Erste Fällung der Lanthanreihe der Hauptfällung. Behandlung wie bei der dritten Fällung.

Auch bei dieser Fraktion wurde aus der Fällauge der Erdhydrate durch Schwefelsäure h. r. Bariumsalz gefällt.

Die in Salpetersäure unlöslichen Metasalze wurden mit Ätzkali nochmals zersetzt. Doch war die Zersetzung abermals nur eine teilweise. Lauge i. a. Mit Salpetersäure behandelt, bildeten sich wiederum stark fluorhaltige Metasalze, st. r. Sp. pfg.: Ce, La und andere Körper. E.?

Die meisten Fraktionen dieser Verarbeitung zeigen in chemischer Hinsicht ein höchst merkwürdiges Verhalten. Sie dürften unbekannte Elemente enthalten.

Die sämtlichen Mutterlaugen der Bariumsulfatfällungen wurden eingedampft und verglüht. Rückstand st. r. Mit Wasser

aufgenommen, mit Na_2CO_3 zersetzt, in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt. Fällung: h. r.

Alle Bariumfällungen wurden nun in gleicher Weise behandelt. Die Bariumsulfatfällungen vereinigt. Sp. pfg.: Ba, Spur Sr und Ca. Die Radioaktivität dieses Präparates blieb mehrere Wochen lang fast auf gleicher Höhe, sank dann aber ziemlich rasch; nach 100 Tagen war es f. i. a. Dauernd radioaktiv blieben indes die Fluormetasalze der Rückstände. Sie dürften einen primär radioaktiven Körper enthalten.

Die Cer-Lanthanhydrate, die fluorfrei waren, blieben dauernd f. i. a., reiften somit nicht.

Die nicht in Arbeit genommenen Fällungen der Lanthanreihe blieben dauernd radioaktiv. Ähnlich wie die Fraktionen der Lanthanreihe verhielten sich zum Teile auch die aus der Endlauge der Ceriammonnitratreihe der Hauptfällung gewonnenen Fällungen. Es waren die folgenden:

Erste Fällung braun. Sp. pfg.: Y, Ce. (Th und La = 0.)
Nach 6 Monaten st. r.

Zweite Fällung rosafarben. Sp. pfg.: Y, Ce, wenig Er. Nach 6 Monaten w. r.

Dritte Fällung rosafarben. Sp. pfg.: Y, Ce. Nach 6 Monaten w. r.

Da die erste dauernd st. r. Fällung weder Thor noch Lanthan enthält, so ist es wahrscheinlich, daß in ihr eine neue, primär radioaktive Substanz enthalten ist.

Alle übrigen, durchwegs aus den Nachfällungen stammenden Silicofluoridfraktionen verloren ihre Radioaktivität im Laufe mehrerer Monate fast vollständig.

Besonders bemerkenswert war das Verhalten der aus den basischen Fällungen der Endlauge der Lanthanreihe gewonnenen Fraktion. Sie war rein weiß. Sp. pfg.: Y und andere Linien, h. r. Nach 6 Monaten f. i. a.

Verarbeitung der Oxalsäurekochlaugen.

Sie wurden mit verdünntem Ammoniak fraktionsweise gefällt. Dieses einfache Verfahren ermöglichte eine fast quantitative Trennung der Bestandteile.

Zur Erläuterung diene folgendes, nur die Hauptbestandteile berücksichtigendes Schema.

Kochlauge (Fraktion 1 bis 10).

1. Fällung w. r. Sp. pfg.: Ca, Fe.
2. » w. r. » » Si, E.?, Al, Ca.
3. » s. w. r. » » Si, Ca, Al.
4. » s. w. r. » » Ca, Si, Al, Zn.
5. » f. i. a. » » Al, Zn (Ca = 0).
6. » f. i. a. » » Ur, Al, Mg (Ca, Si, Zn = 0).
7. » i. a. » » Ur, Al (Mg = 0).

Glührückstand des Ammonoxalates f. i. a. Sp. pfg.: Mn, Mg.

Glührückstand der Endlauge f. i. a. Sp. pfg.: Na, Al, **Mg**,
Zn wenig.

Nach der sechsten Fraktion wurde die Lauge **eingengt** und in zwei Fraktionen Ammonoxalat abgeschieden. Durch Zusatz von Ammoniak entstand Fraktion 7. Hierauf wurde **die** Lauge verglüht.

Kochlauge (Fraktion 11 und 12).

1. Fällung w. r. Sp. pfg.: Si, Ti, Ca.
2. » » » » Ti, Fe, Si, Ca.
3. » f. i. a. » » Va, Fe, Ca.
4. » » » » Va, Fe, Ca (V ca 60%).
5. » » » » Fe (V = 0).
6. » » » » Ur, Fe.

Glührückstand der Ammonoxalatlauge Sp. pfg.: Na, Mn, Mg, **Zn**.

Glührückstand der Endlauge Sp. pfg.: Na und andere Körper.

Kochlauge (Fraktion 1 bis 10). Die vier ersten Fraktionen (w. r., s. w. r.) wurden mit viel Oxalsäure in der Kälte behandelt. Hierbei verblieb ein in Oxalsäure unlöslicher, schwach gelblicher Anteil; die Lauge wurde eingengt und mit Ammoniak in der Hitze nahezu neutralisiert. Es fiel ein schwach gelblicher ammonoxalathaltiger Niederschlag aus. Die Ferri-Ammonoxatlösung wurde eingedampft. Es schieden sich daraus zwei von Mangan rosa gefärbte Krystallfraktionen aus, die schwach radioaktiv waren. Bei weiterem Eindampfen krystallisierten dann Ferriammonoxalate, die, wie die Lauge selbst, i. a. waren.

Die in Oxalsäure unlöslichen Anteile, die seltene Erden, Actinium und dessen Spaltprodukte enthielten, wurden in einer Eisenschale schwach geröstet, die oxalathaltigen Oxyde mit Salpetersäure erwärmt. Hierbei blieb ein Rückstand. In die Lösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet (Sulfide s. w. r.). Beim Erhitzen der Lauge schied sich Schwefel aus, der anfangs w. r., bald aber i. a. wurde. Beim Einengen der vornehmlich seltene Erden enthaltenden Nitratlauge bildete sich abermals ein oxalathaltiger Niederschlag: r.

Der beim Auflösen der Oxyde in Salpetersäure gewonnene Rückstand, der r. war und zumeist aus Kieselsäure bestand, wurde mit Salzsäure abgeraucht, die Chloride mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet, gelinde erwärmt, mit Wasser aufgenommen, ausgelaugt und filtriert. Chloridlauge mit Ammoniak gefällt. Fällung: s. st. r. Sp. pfg.: Ca, Spur Bi, (Ba = 0), oxalathaltig. Fällauge verdampft und abgeraucht. Salmiak i. a. Abrauchrückstand s. st. r. Gab große Mengen von Emanation und stark durchdringende Strahlen. Sp. pfg.: Ca, Spur Sr. (Ba = 0).

Die durch Ammoniak entstandene Fällung wurde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und mit Wasser aufgenommen: gelbe Lösung und Rückstand. Letzterer wurde mit viel Salpetersäure und etwas Schwefelsäure erhitzt. Leichte, flockige Trübung: Kieselsäure, i. a. Lösung eingedampft. Nach dem Einengen bis auf ein Viertel schied sich Calciumsulfat aus. Erste Ausscheidung rein weiß, f. i. a.

Zweite Ausscheidung, w. r. Die vom Gips abgeschiedene Lauge trübte sich beim starken Verdünnen. Mit Ammoniak vorsichtig versetzt, fiel aus der noch stark sauren Lösung ein weißer Niederschlag, s. st. r. Sp. pfg.: Bi! fast rein (Ca und La = 0). Die Radioaktivität dieses Salzes stieg alsbald stark an. Nach 12 Stunden schon war es h. r.

Alle Ammonoxalatlaugen wurden mit Ammoniak übersättigt, verdampft und verglüht: Rückstand s. st. r.

Er wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, filtriert und etwas gewaschen. Der gebliebene Rückstand nochmals mit Schwefelsäure abgeraucht und wiederholt ausgezogen: w. r. Die Lösung eingedampft und mit etwas Wasser

aufgenommen; Rückstand: Gips st. r. In verdünnter Salpetersäure gelöst und fraktioniert: Calciumsulfat s. w. r. Lauge r.

Durch diese Versuche war festgestellt worden, daß gewisse Spaltprodukte des Actiniums sich durch Krystallisation der Sulfate aus salpetersaurer Lösung von dem sie begleitenden Calcium trennen lassen und daß sie aus dieser Lösung durch fallendes Wismutoxalat wieder niedergeschlagen werden können. Da nun die quantitative Abscheidung des Wismuts aus solchen Fällungen keinen Schwierigkeiten unterliegt, so ist damit der Weg zur Reindarstellung der Spaltprodukte selbst gegeben.

Erdsnitratlauge. Sp. pfg.: La etc. Ca. Stark eisenhaltig. Mit Oxalsäure aus stark saurer Lösung gefällt: Oxalat weiß, s. w. r. Mit Ammoniak nachgefällt, w. r.

Die durch Glühen des ammonoxalathältigen Niederschlages gewonnenen Erden wurden in Salpetersäure gelöst. Hierbei blieb ein manganhaltiger Rückstand st. r. Die Nitratlauge wurde nochmals mit Ammoniak gefällt, die Hydrate gewaschen und dann in verdünnter Salpetersäure im Überschusse gelöst. Die Erden aus dieser Lösung mit Oxalsäure gefällt.

Alle Calciumammonnitratlauge wurden vereinigt. Beim Stehen schied sich daraus Calciummanganit aus: s. st. r.

Die Laugen der Oxalatfällungen wurden mit verdünntem Ammoniak nachgefällt, hierauf unter Zugabe von Ammonoxalat eingedampft und hernach mit Ammoniak basisch gemacht. Es bildeten sich zwei rosafarbene Krystallfraktionen, die s. w. r. waren und Mangan wie auch etwas Magnesium und Zink enthielten. Die Ferriammonoxatlauge war i. a.

Leider haben diese Trennungsarbeiten durch die Folgen eines schweren Unfalls, der mir damals zustieß, eine längere Unterbrechung erfahren. Als ich meine Arbeiten nach mehreren Monaten, wenn auch nur in sehr beschränktem Maße, wieder aufzunehmen imstande war, hatte sich das Bild der radioaktiven Erscheinungen total geändert. Fast alle Fraktionen, die aus den calciumhaltigen Produkten stammten und vormals hoch radioaktiv waren, erwiesen sich nun als f. i., während die Radioaktivität jener Erdoxalatfraktionen, die kurz nach ihrer Fällung nur s. w. r. waren, in außerordentlichem Maße sich verstärkt hatte.

Die Verarbeitung der Kochlauge 11 und 12 erfolgte in ähnlicher Weise wie bei 1—10.

Auch bei dieser Verarbeitung wurden actiniumhältige Fraktionen erhalten. Sie wurden wie die anderen vorläufig zurückgestellt, um später mit den aus der Hauptverarbeitung gewonnenen in Arbeit genommen zu werden. Über diese Arbeiten werde ich im zweiten Teile berichten.
