Über die „fraktionierte Adsorption“¹ und „fraktionierte Desadsorption“ von Radium-Bariumsalzen an kolloidalem Mangansuperoxyhydrat.

(Vorläufige Mitteilung.)²

Von

E. EBLER und W. BENDER.

Mit 1 Figur im Text.

Der eine von uns³ hat früher gezeigt, daß man kleine Mengen radioaktiver Substanzen, wie Radium, Uran X, Polonium u. a. m. in großen Überschüssen ihnen ähnlicher inaktiver Substanzen dadurch anreichern kann, daß man die erhebliche Adsorbierbarkeit⁴ der radioaktiven Stoffe an kolloidale Substanzen benutzt. Es wurde zunächst⁵ kolloidale Kieselsäure von der ungefähren Zusammensetzung $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ verwendet und die Ausgestaltung des Adsorptionsvorganges zu einer fortlaufenden fraktionierten Anreicherung dadurch ermöglicht, daß man nach jedem Adsorptionsvorgange die Kieselsäure als Fluorid verflüchtigte und die danach bleibenden angereicherten radioaktiven Rückstände von neuem adsorbierte. Diese Arbeitsweise zeigte in der Folge beim Verarbeiten größerer Mengen Radium-Bariumchlorids einige Mißstände. Erstens erwies sich die Kieselsäure-Adsorptionsverbindung des Radiums als sehr empfindlich gegen schon geringe Säurekonzentrationen der Lösungen aus denen das Radium adsorbiert werden sollte; beim Arbeiten mit größeren Mengen Radium-Bariumsalz in der Praxis wird es sich aber kaum vermeiden lassen, daß die Radium-Bariumsalzlösungen freie Säure enthalten. — Zweitens ließ sich seither⁶ immer noch keine präzise Vorschrift finden um ein bestimmtes Kieselsäuregel von bestimmter Zusammensetzung und bestimmter Adsorptionsfähigkeit herzustellen. Ferner bewirkt bei der

¹ E. EBLER, D.R.P.-Anmeldg. E., 18715, IV/12 m.

² Ausführliche Mitteilungen über diesen Gegenstand werden in Bälde in der Dissertation von W. BENDER, Heidelberg, erscheinen.

³ E. EBLER und M. FELLNER, *Ber.* **44** (1911), 2332.

⁴ E. EBLER und M. FELLNER, *Z. anorg. Chem.* **73** (1911), 1–30.

⁵ l. c.

⁶ *Z. anorg. Chem.* **73** (1911), 30.

Verwendung von Kieselsäure als Adsorbens und nachheriger Verflüchtigung der Kieselsäure als Fluorid die Art der „Desadsorption“ keine weitere Anreicherung des Radiums in bezug auf das in der Adsorptionsverbindung enthaltene Barium. Außerdem ist die oft zu wiederholende Verflüchtigung der Kieselsäure umständlich und bezüglich der zu verwendenden Materialien auch teuer.

Im kolloidalen Mangansuperoxydhydrat-Gel fanden wir ein sehr gut geeignetes Adsorbens für Radiumsalze, bei dessen Verwendung die soeben geschilderten Mängel, die beim Arbeiten mit Kieselsäure auftreten, in Wegfall kommen. Es wurde früher schon eingehend darauf hingewiesen,¹ daß man die selektiv adsorbierende Einwirkung des Mangansuperoxydhydrats auf Radiumsalze allenthalben in der Natur beobachten kann. Die früher erwähnten Beispiele sind neuerdings von C. ENGLER und H. SIEVEKING um eine weitere Beobachtung an Baden-Badener Quellen vermehrt worden.²

Es wurde weiterhin früher³ schon darauf hingewiesen, daß man besonders die Adsorption der Erdalkalimetalle seitens des Mangansuperoxyds sehr wohl rein chemisch als Bildung schwer löslicher Manganite bzw. Pyromanganite der Erdalkalimetalle auffassen kann und alle im folgenden beschriebenen Beobachtungen lassen sich in der einfachsten Weise dadurch erklären, daß man annimmt das Radiumsalz der manganigen bzw. pyromanganigen Säure sei erheblich schwerer löslich, als das entsprechende Bariumsalz.

Der Hauptvorteil bei der Verwendung des kolloidalen Mangansuperoxydhydrats gegenüber der Verwendung des Kieselsäuregels als Fällungsmittel für das Radium liegt darin, daß man das Adsorbens in einfacher Weise nach der Desadsorption wieder gewinnen kann, indem man das in den einfachsten Fällen nach der Desadsorption bzw. nach Abscheidung des adsorbierten Radiums verbleibende Manganchlorür in bekannter Weise in Mangansuperoxydhydrat überführt. Es werden aber im folgenden auch einige Versuche beschrieben die zeigen sollen, daß es möglich ist durch verdünnte Säure, durch Salzlösungen oder durch die Wirkung des elektrischen Stromes das an das Mangansuperoxyd gebundene Erdalkalimetall teilweise unter Erhaltung des Mangansuperoxydhydrats zu entfernen

---

¹ E. EBELER und M. FELLNER, *Z. anorg. Chem.* **73** (1911), 9.

² *Zeitschr. f. Balneologie* **6** (1913), 214.

³ *Z. anorg. Chem.* **73** (1911), 9.

und so durch „fraktionierte Desadsorption“ der an das Mangansuperoxydhydrat gebundenen Erdalkalimetalle (Barium und Radium) eine weitere Radium-Bariumtrennung zu bewirken.

Bezüglich der Darstellung des für die Adsorption geeigneten Braunsteins ist zu bemerken, daß sie viel weniger peinlich zu sein braucht, als die der bestadsorbierenden Kieselsäuregele. Es ist eigentlich jeder aus wässriger Lösung gefällte Braunstein zur selektiven Adsorption des Radiums geeignet. Zwar zeigen sich bei der quantitativen Verfolgung der Adsorption Unterschiede sowohl in der Menge des von einer bestimmten Braunsteinart und -menge adsorbierten Erdalkalimetalles, als auch in dem Verhältnis der relativen Mengen adsorbierten Radiums und Bariums, doch sind diese Unterschiede geringe und lassen sich auch nicht in allen Fällen reproduzieren, weil es sich dabei offenbar um empfindliche Oberflächeneigenschaften des jeweilig ausgefällten Mangansuperoxydhydrats handelt. Eines ist nur als in allen Fällen geltend zu bemerken: das Mangansuperoxydhydrat darf vermöge seiner Herstellung bezüglich seiner Adsorptionsfähigkeit für Erdalkalimetalle nicht schon abgesättigt sein, darf also nicht aus einer Lösung die Erdalkalisalze oder Schwermetallsalze enthält gefällt werden, weil aus solchen ja kein reines Mangansuperoxydhydrat, sondern zum Teil Manganite bzw. Pyromanganite der betreffenden Metalle ausfallen.

Es gilt dies besonders auch von dem bei Gegenwart eines großen Überschusses konzentrierter Manganosalzlösungen gefällten Mangansuperoxydhydrat, das bisweilen wesentliche Mengen Manganomanganite enthält, die sich mit Erdalkalisalzen nur in geringen Beträgen umsetzen.

Hingegen tut der Alkalimetallgehalt, d. h. die Beimengung von Alkalimanganiten bzw. Pyromanganiten der Radium-Bariumadsorption seitens des Mangansuperoxydhydrats keine Einbuße, weil sich die Alkalimanganite mit löslichen Erdalkalisalzen zu löslichen Alkalisalzen und schwer löslichen Erdalkalimanganiten bzw. -pyromanganiten umsetzen.

Von den vielen Möglichkeiten zur Herstellung des Mangansuperoxyds hat sich für unsere Zwecke als besonders einfach und billig die Reduktion der Alkalipermanganate in verdünnt wässriger Lösung erwiesen. Besonders zweckmäßig ist im vorliegenden Falle die Reduktion des Permanganats durch Manganosalz (Manganchlorür), weil ja bei der der Adsorption notwendig folgenden Desadsorption in einfacher Weise Manganchlorür regeneriert werden kann und weil mit diesem Spuren eventuell verlorengegangenen

Radiums immer wieder in den Prozeß zurückkehren, und dadurch in Wirklichkeit nicht verloren gehen.

Aber auch andere Reduktionsmittel, wie z. B. Methylalkohol u. a. m. haben sich zur Herstellung des Mangansuperoxyds aus Permanganat für die Zwecke der Erdalkaliadsorption als zweckmäßig erwiesen.¹

Bezüglich der im folgenden in Tabellenform wiedergegebenen Versuche ist zu erwähnen, daß als radioaktives Ausgangsmaterial reines wasserfreies Radium-Bariumchlorid von dem jeweils angegebenen Radiumgehalte diente.²

Die Bariumbestimmungen wurden in der üblichen Weise durch Wägung des Bariums als Bariumsulfat ausgeführt.

Die Bestimmungen des Radiums geschahen durch Bestimmung der im Gleichgewichte befindlichen Radiumemanationsmenge durch Messung deren Gesamtstrahlung einschließlich der Strahlung der mit der Emanation im Gleichgewichte befindlichen „aktiven Beschläge“ und Vergleichung mit der Strahlung einer Gleichgewichts-emanationsmenge, die unter denselben Bedingungen einer geeichten Standard-Radiumlösung entnommen wurde.³

I. Adsorption.

Die Herstellung der Radium-Barium-Mangansuperoxydhydratverbindungen erfolgt in der einfachsten Weise so, daß man eine bestimmte Menge Radium-Bariumchlorid in wässriger Lösung mit einer bestimmten Menge frisch gefällten Braunsteins bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde lang schüttelte. Die Herstellung des Braunsteins geschah fast stets so, daß man im Sinne der Gleichung:

¹ Auch durch Oxydation von Manganosalzen, z. B. mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon erhält man kräftig Erdalkalimetalle niederschlagende Mangansuperoxydhydrate. — Bei der Schwerlöslichkeit des Barium- und Radiumsulfats darf man natürlich nicht von sulfathaltigen Materialien ausgehen, sondern wird stets die Chloride verwenden.

² Die Radiumgehalte dieser Ausgangsmaterialien entsprechen etwa den Verhältnissen in der Praxis, wo aus Erzen mittleren Urangehaltes nach Aufschließung der „Rohsulfate“ anzureichende „Rohchloride“ von etwa 10^{-5} bis $10^{-3}\%$ Radium (Element) gewonnen werden (vgl. E. EBELER und W. BENDER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46** (1913), 1572).

³ Eine bewährte Versuchsanordnung hierfür wird in einem etwa gleichzeitig mit dieser Arbeit erscheinenden (Nov. 1913) Hefte der „Zeitschr. f. angewandte Chemie“ und in dem Abschnitt „Die radioaktiven Substanzen“ im II. Bande des „Chemiker-Kalenders für 1914“ beschrieben.

zu 2 Molekülen Permanganat (in $\frac{1}{5}$ -molarer wässriger Lösung¹) unter beständigem Umrühren 3 Moleküle Manganchlorür (in $\frac{3}{2}$ -molarer wässriger Lösung¹) allmählich zutropfen ließ und nach beendeter Reaktion den abgeschiedenen Niederschlag abfiltrierte und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser auswusch.

Bei der Herstellung des Braunsteins aus Permanganat und Methylalkohol im Sinne der Gleichung:

läßt man zu 2 Molekülen Permanganat³ (in etwa 0.4-molarer wässriger Lösung) unter stetem Umrühren bei etwa 80° langsam einen Überschuß (etwa 25% über die theoretisch notwendigen 3 Moleküle) Methylalkohol zutropfen und erwärmt event. nach dem Zulassen des gesamten Alkohols bis die Ausfällung vollständig ist, d. h. die über dem Braunsteinniederschlag stehende Flüssigkeit wasserhell erscheint. Da bei dieser Reaktion Alkali entsteht, wäscht man den Niederschlag erst mit stark verdünnter Salzsäure und dann bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser aus.

Die Braunsteinniederschläge werden zur Herstellung der Adsorptionsverbindungen sofort nach der Herstellung noch feucht mit den Radium-Bariumchloridlösungen geschüttelt.

Zwischen den beiden Braunsteinsorten, deren Herstellung soeben beschrieben wurde besteht, wie schon oben erwähnt wurde bezüglich der selektiven Adsorption von Radiumsalzen aus Radium-Bariumchloridlösungen kein wesentlicher Unterschied, wie zwei in Tabelle 1 wiedergegebene Versuche zeigen.

Unter Berücksichtigung des auf S. 79 Gesagten scheint danach ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen beiden Braunsteinarten nicht zu bestehen, denn in der Größenordnung ist die Anreicherung des Radiums gegenüber dem Barium dieselbe.

Es ist wohl anzunehmen daß Temperatur und Schütteldauer die selektive Adsorption beeinflussen und zwar werden die Ver-

---

¹ Die erhebliche Verdünnung ist notwendig, weil sonst namentlich in der Wärme die entstehende freie Säure einen Teil des ausgefällten Braunsteins lösen würde.

² Es entsteht auch stets etwas Kohlensäure.

³ Die Reaktion zwischen Permanganat und Methylalkohol kann bei größeren Permanganatkonzentrationen sehr heftig werden, so daß der ganze Gefäßinhalt umhergeschleudert wird. In der Kälte verläuft die Reaktion sehr langsam. Deshalb Sorge man durch heftiges Rühren in der Wärme, daß jeder Tropfen Methylalkohol sofort oxydiert wird.

Tabelle 1.

Verwendetes $\text{RaBaCl}_2 = 8.8 \text{ g}$; Radiumgehalt $= 7.7 \cdot 10^{-5}\%$ Ra. Verwendeter Braunstein $= 11 \text{ g MnO}_2$; geschüttelt in 150 ccm Wasser. Auf 10 Mol MnO_2 wurden verwandt 3.8 Mole RaBaCl_2 .

Versuchs- bezeich- nung	Herstellungs- weise des MnO_2	Adsorb. Ba in Proz. der Gesamt- Ba-Menge	Adsorb. Ra in Proz. der Gesamt- Ra-Menge	Adsorb. Ra in Proz. der adsorbierten Ba-Menge	Anreiche- rung ¹
200—50	$\text{KMnO}_4 + \text{MnCl}_2$	19.9	59	$2.30 \cdot 10^{-4}$	2.99
	$\text{KMnO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$	19.1	74	$2.65 \cdot 10^{-4}$	3.44

hältnisse vermutlich etwa so liegen, daß die Temperatur die Geschwindigkeit beeinflußt, mit der sich die endgültigen Adsorptionsgleichgewichte einstellen. Diese Frage soll Gegenstand einer späteren Untersuchung sein. Als vorläufiges für die Fälle der praktischen Anwendung der „auswählenden Adsorption“ zur „fraktionierten Anreicherung“ des Radiums gegenüber dem Barium genügendes Resultat sei nur festgestellt, daß bei Zimmertemperatur in einer Stunde unter den von uns gewählten Bedingungen die Adsorptionsgleichgewichte eingestellt sind. Wir haben deshalb zur Herstellung der Adsorptionsverbindungen bei Zimmertemperatur eine Stunde lang geschüttelt.

Die Tabelle 2 gibt über den Einfluß der Schütteldauer Auskunft.

Tabelle 2.

Verwendetes $\text{RaBaCl}_2 = 4.5 \text{ g}$; Radiumgehalt $= 1.14 \cdot 10^{-5}\%$ Ra. Verwendeter Braunstein $= 22 \text{ g MnO}_2$; geschüttelt mit 100 ccm Wasser. Auf 10 Mol MnO_2 wurden verwandt 0.867 Mole RaBaCl_2 .

Versuchs- bezeich- nung	Schüttel- dauer in Minuten	Bariumgehalt in Prozenten der Gesamt-Ba-Menge		Radiumgehalt in Prozenten der Gesamt-Ra-Menge	
		im Filtrat	im Rückstand	im Filtrat	im Rückstand
201—33	10	55.2	44.8	15.8	84.2
	30	67.5	32.5	21.7	78.3
	60	60.1	39.8	17.5	82.5
	120	47.2	52.9	14.6	85.4

Hierzu wurde aus Permanganat und Manganchlorür in der oben beschriebenen Weise dargestellter Braunstein stets im gleichen Mengenverhältnisse und bei Zimmertemperatur verschiedene Zeiten mit Radium-Bariumchloridlösung geschüttelt und danach der Braun-

¹ Unter den Zahlen in der Rubrik „Anreicherung“ ist in dieser und den folgenden Tabellen zu verstehen der Quotient:

Gehalt der Adsorptionsverbindung an Radium in Proz. des adsorbierten Bariums
Prozentgehalt an Radium im angewandten Radium-Bariumchlorid.

stein rasch filtriert und mit kaltem Wasser nachgewaschen. In den Filtraten, sowie in den in Salzsäure gelösten Rückständen wurde sowohl Radium als auch Barium quantitativ bestimmt. Man sieht, daß offenbar schon nach etwa 10 Minuten das Gleichgewicht eingestellt ist.¹ Einstündiges Schütteln wird also stets genügen.

Anstatt wie beschrieben für die Zwecke der Adsorption das Mangansuperoxydhydrat erst zu fällen und dann mit der anzureichern- den Radium-Bariumchloridlösung zu schütteln oder zu rühren, kann man in viel einfacherer Weise auch so verfahren, daß man den Braunsteinniederschlag bei Gegenwart der zu adsorbierenden Radium-Bariumchloridlösung erzeugt. Man darf nur den Mangansuperoxydniederschlag, der in diesem Falle schon die Adsorptions- verbindung enthält, nachher mit nicht konzentrierterer als $\frac{1}{20}$ -norm. Salzsäure (am besten nur mit Wasser) auswaschen, weil konzen- triertere Salzsäure bereits erheblich zersetzend auf die Erdalkali- manganite einwirkt. — Bei Erzeugung des Braunsteins aus Per- manganat und Manganchlorid im Sinne der Gleichung:

ist aus demselben Grunde von vorne herein für genügende Ver- dünnung zu sorgen, weil bei dieser Reaktion freie Säure entsteht.

Tabelle 3 gibt die Resultate einiger solcher Versuche mit ver- schiedenen Salzsäure-Endkonzentrationen unter sonst gleichen Be- dingungen wieder. Es wurde der Permanganatlösung in der für die Einstellung der angegebenen Salzsäure-Endkonzentrationen berech- neten Verdünnung zuerst das Radium-Bariumchlorid zugefügt und dann die Fällung mit Manganchlorid bei Zimmertemperatur unter ständigem Rühren vorgenommen.

Tabelle 3.

Verwendetes $\text{RaBaCl}_2 = 7.3 \text{ g}$; Radiumgehalt $= 7.7 \cdot 10^{-5} \%$ Ra. Verwendeter Braunstein $= 8.5 \text{ g MnO}_2$. Auf 10 Mol MnO_2 wurden verwendet 3 Mole RaBaCl_2 .

Versuchs- bezeichnung	Salzsäure- Endkonzen- tration	Adsorb. Ba in Proz. der Gesamt- Ba-Menge	Adsorb. Ra in Proz. der Gesamt- Ra-Menge	Adsorb. Ra in Proz. der adsorbierten Ba-Menge	Anreiche- rung
200 - 49	0.4 - norm.	14.0	30.8	$1.92 \cdot 10^{-4}$	2.49
	0.04 „	14.7	40.9	$2.46 \cdot 10^{-4}$	3.19
	0.004 „	13.5	38.9	$2.19 \cdot 10^{-4}$	2.84

¹ Es liegt in der Art der mechanischen Scheidung des Festen vom Flüssigen eine gewisse Willkür; daher rühren wohl die Abweichungen der Zahlen. Wir haben stets rasch abgesaugt und rasch mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Bariumreaktion nachgewaschen.

Man sieht, daß man die Säurekonzentration in der Kälte bis etwa $\frac{1}{20}$ -norm. anwachsen lassen kann, ohne eine wesentliche Des-adsorption befürchten zu müssen.

Man kann auch die oben erwähnte Reaktion zwischen Permanganat und Methylalkohol dazu benutzen, um bei gleichzeitiger Anwesenheit gelösten Radium- und Bariumsalzes die Adsorptionsverbindung mit niederzureißen, indem man der Permanganatlösung zunächst die anzureichernde Radium-Bariumlösung zufügt und dann die Fällung des Braunsteins mit Methylalkohol vornimmt. Es ist hierbei nur zu berücksichtigen, daß infolge des alkalisch Werdens der Lösung während der Fällung und infolge von Carbonatbildung im Sinne der Gleichungen:

ein Teil des Bariums und des Radiums durch einfache Fällung als Carbonate niedergeschlagen werden kann, wodurch aber weiter keine relative Anreicherung des einen Erdalkalimetalls gegen das andere bewirkt wird.

In der Tabelle 4 sind die Ergebnisse einiger Versuche wiedergegeben, bei denen sowohl der Radiumgehalt des Ausgangsmateriales als auch die in jedem Falle pro Mol angewandtes Radium-Bariumsalz verwendeten Braunsteinmengen verschieden sind. Man sieht aus diesen sowohl wie aus den Versuchen der vorhergegangenen Tabellen,

Tabelle 4.

Versuchs- bezeichnung	Art der Dar- stellung der Adsorptions- verbindung	Verw. Menge BaRaCl ₂ in Molen auf 10 M.-le MnO ₂	Ra-Gehalt des angewandten RaBaCl ₂ in $\frac{0}{10}$	Adsorb. Ra in Proz. der Gesamt- Ra-Menge	Adsorb. Ba in Proz. der Gesamt- Ba-Menge	Ra-Gehalt d. Adsorptions- verb. in Proz. des darin enthalt. Ba	Anreiche- rung
201-14	1std. Schütteln in der Kälte mit 160 cem H ₂ O	2.31	$8.35 \cdot 10^{-5}$	64	21	$2.40 \cdot 10^{-4}$	2.84
201-20	do.	0.578	$1.16 \cdot 10^{-5}$	78	31	$3.07 \cdot 10^{-5}$	2.65
200-42	Der Braunstein wurde in der RaBaCl ₂ -Lösung ausgefällt	3	$7.69 \cdot 10^{-5}$	30	14	$1.96 \cdot 10^{-4}$	2.54
201-22	1std. Schütteln in der Kälte mit 160 cem H ₂ O	0.596	$1.16 \cdot 10^{-5}$	93	65	$1.47 \cdot 10^{-5}$	1.26
201-25	do.	0.959	$1.05 \cdot 10^{-5}$	88	60	$1.55 \cdot 10^{-5}$	1.48
201-15	do.	0.116	$8.35 \cdot 10^{-5}$	87	48	$1.66 \cdot 10^{-4}$	1.99
201-16	do.	0.154	$8.35 \cdot 10^{-5}$	81	62	$1.14 \cdot 10^{-4}$	1.36

daß in jedem Falle in dem Mangansuperoxydhydrat eine Anreicherung des Radiums in bezug auf das Barium stattgefunden hat; darin besteht ja eben das Wesentliche dieser „auswählenden Adsorption“. — Die Zahlenwerte dieser „Anreicherung“ sind verschiedene und hängen außer von Umständen, die man wie z. B. die Oberflächeneigenschaften nicht genau reproduzieren kann,¹ von der relativen Menge des verwendeten Mangansuperoxydhydrats ab. Die Werte der „Anreicherung“ sind deshalb in gewissem Sinne reziprok den „Ausbeuten“ an Radium, d. h. dem Prozentsatze der Gesamttradiummenge, der adsorbiert wurde.² Je nachdem also in bestimmten praktischen Fällen die Aufgabe gestellt ist, entweder aus einem bestimmten Radium-Bariumpräparat möglichst rasch ein bestimmtes höherprozentiges Radium-Bariumpräparat zu bereiten, wobei ein Teil des Radiums in Form eines niedrigerprozentigen Radium-Bariumpräparates gewonnen werden darf, oder aber die Aufgabe gestellt ist, in einem gegebenen Radium-Bariumpräparat unter möglichster Gewinnung des gesamten Radiums in Form eines einheitlichen Präparates das Radium anzureichern, wird man kleinere oder größere Braunsteinmengen zur Adsorption verwenden und im letzteren Falle die Adsorption nach jeweilig vorausgegangener Desadsorption öfters wiederholen müssen, um bei Erzielung guter „Ausbeuten“ an Radium, ein gewisses Maß der „Anreicherung“ an Radium zu bewirken. Man sieht aus den verschiedenen wiedergegebenen Resultaten, daß innerhalb der angewandten Radiumkonzentrationen etwa bei Verwendung von 20 Mol. MnO_2 auf 1 Mol. Radium-Bariumchlorid das Radium sehr vollständig adsorbiert wird. Für die Praxis spielt die Menge zu verwendenden Braunsteins wirtschaftlich keine Rolle, da bei der Desadsorption das Mangan stets in einer direkt weiter zu verwendenden Form wiedergewonnen werden kann.³

Es sei hier bemerkt, daß man ein in bezug auf die Menge adsorbierten Radiums, als auch in bezug auf die „Anreicherung“ etwas günstigeres Ergebnis in einer Adsorption dadurch erreichen kann, daß man die Adsorptionsverbindung bei gleichzeitiger Anwesenheit eines großen Überschusses eines anderen Salzes (z. B. Natrium-

¹ Vgl. S. 79.

² Bei Verwendung abnorm großer Mangandioxydmengen dürfte wohl alles Barium und Radium adsorbiert werden, wobei dann praktisch gar keine Ra/Ba-Anreicherung mehr eintritt.

³ Bei größeren Radiumkonzentrationen wird man bei der Adsorption mit einer hohen „Ausbeute“ an Radium eine entsprechend geringere „Anreicherung“ erwarten müssen. Hier hilft dann die „fraktionierte Desadsorption“.

chlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid u. a. m.) erzeugt. Die hierzu in Tabelle 5 wiedergegebenen Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß man den frisch hergestellten Braunsteinniederschlag in der oben angegebenen Weise mit dem Radium-Bariumchlorid schüttelte, für letztere jedoch als Lösungsmittel eine konzentrierte Salzlösung benutzte. Nach dem Abfiltrieren wurde mit der betreffenden konzentrierten Salzlösung ausgewaschen.

Tabelle 5.

Verwendetes $\text{RaBaCl}_2 = 5 \text{ g}$; verwendeter Braunstein = 22 g MnO_2 .

Versuchs- bezeichnung	Darstellung der Adsorptions- verbindung	Verw. RaBaCl_2 auf 10 Mol. MnO_2 in Molen	Ra-Gehalt des verw. RaBaCl_2 in Gew.-Proz. Radium	Adsorbiert. Ba in Proz. d. Gesamt- Ba-Menge	Adsorbiert. Ra in Proz. d. Gesamt- Ba-Menge	Ra-Gehalt d. Ad- sorptionsverbö. in Proz. d. mit- adsorbierten Ba- Menge	Anreicherung
201-24	Schütteln mit 200 ccm gesättigt. NaCl-Lösg.	0.96	$1.05 \cdot 10^{-5}$	25.5	64.2	$2.62 \cdot 10^{-5}$	2.50
201-28	Schütteln mit 120 ccm gesättigt. MgCl_2 -Lösg.	0.96	$1.37 \cdot 10^{-5}$	55.6	79.6	$2.43 \cdot 10^{-5}$	1.82

II. Desadsorption.

Es wurde im vorhergehenden Abschnitte gezeigt, daß man durch frisch gefällten Braunstein in verschiedener Weise aus Radium-Bariumsalzlösungen das Radium und einen Teil des Bariums — beide offenbar an das Mangansuperoxydhydrat gebunden — entfernen kann und zwar derart, daß das Verhältnis Radium:Barium im Niederschlage ein größeres ist, als in der Lösung von der man ausging; durch geeignete Wahl der Braunsteinmenge läßt sich dabei auch erreichen, daß das Radium praktisch vollständig niedergerissen wird. Für alle praktischen Zwecke kommt es nun aber darauf an das adsorbierte Radiumsalz vom Braunstein wieder zu trennen; dadurch wieder lösliches und reines Radium-Bariumsalz höherer Radiumkonzentration zu gewinnen und dieses durch evtl. oftmals zu wiederholende Adsorption und Desadsorption in bezug auf seinen Radiumgehalt anzureichern. Die einfachste Weise zur Erreichung dieses Zieles besteht darin, die Mangansuperoxyd-Radium-Bariumverbindung in heißer Salzsäure aufzulösen und aus der erhaltenen Lösung — evtl. nach dem Vertreiben des Chlors — das Radium durch Einleiten von Salzsäuregas zu fällen. Wie früher gezeigt wurde¹ fällt dabei das Radium

¹ E. EBLER u. W. BENDER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46** (1913), 1571.

vollständig in Form reinen Radium-Bariumchlorids aus, während etwa 30% des Bariums in Lösung bleiben, so daß man also auch bei dieser Operation gleichzeitig eine Anreicherung des Radiums vornimmt. Die Tabelle 6 gibt über einen solchen Versuch Auskunft, wobei aus einer bestimmten und definierten Menge Radium-Bariumchlorid zuerst die Adsorptionsverbindung an Braunstein hergestellt, diese sofort in Salzsäure gelöst und aus der erhaltenen Lösung mit Salzsäuregas wieder Radium-Bariumchlorid gefällt wurde. Aus den zuletzt erhaltenen Mangan-Chlorürlösungen läßt sich für die folgenden Adsorptionen in der oben beschriebenen Weise wieder Braunstein fallen.

Tabelle 6.

Versuchs- bezeichg.	Angew. Ra-Ba- Chlorid in g	Ra-Gehalt d. angew. Ra- Ba-Chlorids in %	Wieder- gew. Ra- Ba-Chlor. in g	Ra-Gehalt des wieder- gew. Ra-Ba- Chlorids	Menge des wie- dergew. Ra in Proz. d Gesamt- Ra-Menge	An- reicherg.
201-18	5	$1.09 \cdot 10^{-5}$	2.58	$1.74 \cdot 10^{-5}$	82.7 ¹	1.6

Bei dieser Arbeitsweise finden auf dem Wege von einer Radium-Bariumchloridfraktion bis zur nächsten Radium-Bariumchloridfraktion zwei „Anreicherungsstufen“ statt; der eine bei der Herstellung der Adsorptionsverbindung und der zweite bei der fraktionierten Ausfällung des Radiums aus deren Lösung mit Salzsäure. Die eigentliche „Desadsorption“ verläuft, wenn man die Verbindung der Erdalkalien mit dem Mangansuperoxyd vollständig in Salzsäure löst, für Radium und Barium gleich. Es ist nun sehr naheliegend, zwischen die beiden vorhin erwähnten „Anreicherungsstufen“ eine dritte Anreicherungsstufe einzufügen derart, daß man in der fertigen Adsorptionsverbindung, aber vor deren endgültigen Auflösung durch Wegnahme von Barium das Radium anreichert.

Da es sich bei diesen Adsorptionsverbindungen, wie weiter oben erwähnt wurde, wohl um nichts anderes als die Bildung von Manganiten bzw. Pyromanganiten des Bariums und des Radiums handelt, und da solche Erdalkalimanganite bekannterweise leicht zersetzliche Salze sind, die sich mit Säure- und Salzlösungen bis zur Einstellung eines bestimmten Gleichgewichtes umsetzen und da alle solche Gleichgewichte naturgemäß für das Radiumsalz quanti-

¹ Der Verlust an Radium läßt sich noch erheblich verkleinern, indem man bei der Herstellung der Adsorptionsverbindung eine genügend große Braunsteinmenge verwendet, worauf in diesem Versuche nicht besonders geachtet wurde (vgl. das auf S. 85 Gesagte).

tativ anders liegen als für das Bariumsalz, ergeben sich aus der Ausnutzung solcher Gleichgewichtsunterschiede eine ganze Anzahl Möglichkeiten der Trennung des an Mangansuperoxydhydrat gebundenen Radiums und Bariums.

Schon durch Behandeln der Adsorptionsverbindungen mit verdünnter Salzsäure erzielt man eine „auswählende Desadsorption“, indem von der Säure relativ viel mehr Barium als Radium gelöst wird. Wir behandelten nach dem im 1. Abschnitt geschilderten Verfahren dargestellte Adsorptionsverbindungen mit verdünnter Salzsäure in der Kälte und in der Wärme. Die Resultate sind in Tabelle 7 wiedergegeben:

Tabelle 7.

Versuchsbezeichn.	Adsorptions- verbindung		Behandlung	Ba-Geh. in Proz. des Ge- samt-Ba		Ra-Geh. in Proz. des Ge- samt-Ra		Ra-Gehalt d. Rück- standes in Proz. des noch darin vorhandenen Ba	Anreicherung d. Ra in d. Adsorp- tionsverbindung
	Ba-Gehalt in g BaCl ₂	Ra-Gehalt in Proz. des Ba		im Rückst.	im Filtrat	im Rückst.	im Filtrat		
201-6	0.675	$1.42 \cdot 10^{-4}$	1 st. Schütteln in d. Kälte m. 1-n. Salzs.	28.7	71.3	67.8	32.2	$3.35 \cdot 10^{-4}$	2.36
201-12	6.891	$7.14 \cdot 10^{-5}$	1 st. Kochen unter Rühr. m. 1-n. Salzs.	9.2	91.8	31.8	68.2	$2.49 \cdot 10^{-4}$	3.49

Es ist bekannt,¹ daß sich die Manganite der Erdalkalimetalle mit den Lösungen anderer Metalle je nach deren Menge und Kon-

Tabelle 8.

Versuchsbezeichn.	Adsorptions- verbindung		Behandlung mit 100 ccm bei 15° ge- sättigten	Ba-Geh. in Proz. des Ge- samt-Ba		Ra-Geh. in Proz. des Ge- samt-Ra		Ra-Gehalt d. Rück- standes in Proz. des noch darin vorhandenen Ba	Anreicherung d. Ra in d. Adsorp- tionsverbindung
	Ba-Gehalt in g BaCl ₂	Ra-Gehalt in Proz. des Ba		im Rückst.	im Filtrat	im Rückst.	im Filtrat		
201-22	2.06	$1.47 \cdot 10^{-5}$	NaCl-Lsg. bei 100° (Rühren)	36.1	63.9	74.8	25.1	$3.05 \cdot 10^{-5}$	2.07
201-20	1.65	$2.46 \cdot 10^{-5}$	NaCl-Lsg. bei 15° (Schütteln)	23.8	76.2	77.1	22.9	$6.96 \cdot 10^{-5}$	2.83
201-25	3.19	$1.64 \cdot 10^{-5}$	MgCl ₂ -Lsg. bei 15° (Schütteln)	55.9	44.1	90.7	8.9	$2.60 \cdot 10^{-5}$	1.59
201-23	2.05	$2.51 \cdot 10^{-5}$	CaCl ₂ -Lsg. bei 15° (Schütteln)	42.0	58.5	77.0	22.9	$4.72 \cdot 10^{-5}$	1.88

¹ GORGEU, *Ann. Chim. Phys.* [3] 66 (1862), 161. — VOLHARD, *Ann. d. Chemie* 198 (1879), 321.

zentration mehr oder weniger vollständig umsetzen zu löslichem Erdalkalimetallzals und dem entsprechenden Metallmanganit. Auch hierbei liegen die sich einstellenden Gleichgewichte für die Radiummanganite anders als für die Bariummanganite, so daß sich hieraus eine Fülle von Möglichkeiten für die Radium-Bariumtrennung in den Adsorptionsverbindungen ergibt. Besonders bemerkenswert ist für unsere Zwecke die von GORGÉ¹ beobachtete Umsetzung von Erdalkalimanganiten mit Manganchlorür, weil hierbei jedes fremde Metall vermieden wird. In Tabelle 8 geben wir einige Versuche dieser Art wieder.

Der eine von uns hat früher gezeigt, daß man auch durch Elektrolyse die Adsorptionsverbindungen spalten kann.² Auch diese

elektrolytische Zersetzung der Erdalkalimanganite erfolgt beim Radium- und Bariummanganit nicht gleichmäßig, sondern bezüglich der relativen gespaltenen Mengen verschieden. Man kann sich der verschiedensten Versuchsordnungen bedienen, worauf früher ebenfalls hingewiesen wurde.³

¹ l. c.

² E. EBLER, Communications VIII. International Congress of Applied Chemistry, 1912; Section II. Inorganic Chemistry. Vol. II. p. 91—93.

³ l. c.

Wir brachten in ein U-förmiges Gefäß der in der Figur dargestellten Form zwischen die Filtrierplatten a_i und a_{ii} durch Ansaugen auf a_{ii} und Aufpressen von a_i die nach einer der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methoden dargestellte Adsorptionsverbindung b in bestimmter Menge und definierter Radium- und Bariumkonzentration.

Sodann wurde der ganze Apparat bis über die aus Platin gefertigten Elektroden (Anode a) (Kathode k) mit etwa $\frac{1}{1}$ -norm. Salzsäure gefüllt¹ und dann während etwa 4 Stunden ein Gleichstrom durch den Apparat geschickt. Die Potentialdifferenz zwischen a und k betrug während dieser Zeit 35—50 Volt, und die Stromstärke etwa 4 Amp. Nach Unterbrechung des Stromes wurde der Apparat vorsichtig auseinandergenommen und sowohl in der Kathodenflüssigkeit und der Anodenflüssigkeit, als auch in dem Rückstand nach dem Auflösen in Salzsäure quantitative Radium- und Bariumbestimmungen ausgeführt. Die Tabelle 9 enthält die Resultate:

Tabelle 9.

Versuchs- bezeichnung	Adsorptionsverbindung		Verteilg. d. Ba in Proz. d. Gesamt-Ba-Menge			Verteilg d. Ra in Proz. d. Gesamt-Ra-Menge		
	Ba-Gehalt in g BaCl ₂	Ra-Gehalt in Proz. des Ba	Rückstand	Anoden- flüssigkeit	Kathoden- flüssigkeit	Rückstand	Anoden- flüssigkeit	Kathoden- flüssigkeit
201-32	2.47	$9.87 \cdot 10^{-5}\%$	88.4	1.6	10.0	95.0	0.6	4.4

Derartige Versuche, längere Zeit fortgeführt, geben eine immer größer werdende Differenz der relativen Mengen Radium und Barium im Rückstand und Kathodenflüssigkeit.²

Aus dem zuletzt beschriebenen Versuche und der weiter oben beschriebenen Adsorption des Radiums und Bariums durch frisch gefällten Braunstein folgt übrigens mit Notwendigkeit, daß bei einer einfachen Elektrolyse einer Radium-Bariumlösung aus einem Anodenraum durch eine Schicht frisch gefällten Braunsteins hindurch in

¹ Man muß beim Einfüllen der Flüssigkeit sehr darauf achten, daß sich in der Braunsteinschicht keine Luftblasen fangen, weil diese dann an den engeren Stellen des Rohres den Stromdurchgang verhindern können.

² Die Konzentrationsdifferenzen sind zwar kleine, liegen aber weit außerhalb der Beobachtungsfehler. Weitere und abgeänderte derartige Versuche sind im Gange. In der Anodenflüssigkeit finden sich die beiden Metalle wohl nur infolge von Diffusionsvorgängen, wenn man nicht eine geringfügige Komplexbildung annehmen will. Weitere Versuche sollen dies entscheiden.

einen Kathodenraum eine weitgehende Trennung des Radiums und Bariums erfolgen muß.

Über derartige Versuche soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Es sei zum Schlusse darauf hingewiesen, daß die in dieser Abhandlung geschilderten Prinzipien der Trennung des Radiums und Bariums keineswegs auf Radium und Barium beschränkt sind; es handelt sich vielmehr dabei um ganz allgemeine Prinzipien, die besonders dazu geeignet scheinen, kleinste Mengen eines Stoffes von größeren Mengen eines ihm sehr ähnlichen Stoffes zu trennen.

Gerade an solchen Problemen ist die Chemie der seltenen Erden und die Chemie der Radioelemente besonders reich; und da gerade auf diesem Gebiete die gewöhnlichen analytischen Methoden zu versagen pflegen,¹ hoffen wir die in dieser Abhandlung beschriebenen neuen Prinzipien der Trennung ähnlicher Stoffe auf andere Elemente übertragen zu können.

Bemerkung bei der Korrektur: Herr GRAF VON SCHWERIN teilt mir mit, daß im Laboratorium der „Gesellschaft für Elektroosmose“ in Frankfurt a. M. seit längerer Zeit Desadsorptionsversuche, teils mit Hilfe des elektrischen Stromes, teils durch Ionenaustausch im Gange sind. — Die genannte Gesellschaft hat die Erfahrungen dieser Arbeiten unabhängig von mir auf die Desadsorption der Mangansuperoxydhydrat-Radium-Bariumverbindungen, die nach meinen oben beschriebenen Adsorptionsmethoden hergestellt wurden, angewandt. Nach der Mitteilung der Herren GRAF VON SCHWERIN und TRAUN von der genannten Gesellschaft sind die Resultate, die voraussichtlich bald in dieser Zeitschrift publiziert werden und bezüglich der Desadsorption mit Neutralsalzlösungen erzielt wurden, bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen als sehr günstig und praktisch verwertbar zu bezeichnen. Beim Behandeln der Adsorptionsverbindung mit Salzlösungen wird unter Wahrung eines hohen Prozentsatzes des Radiums an dem Braunstein die weitaus größte Menge des Bariums aus der Adsorptionsverbindung entfernt. — Die Behandlung von Adsorptionsverbindungen mit Salzlösungen ist der „Gesellschaft für Elektroosmose“ in Frankfurt a. M. durch Patentanmeldung vom Juni ds. J. geschützt. E. EBLER.

---

¹ E. EBLER u. M. FELLNER, *Z. anorg. Chem.* 72 (1911), 233.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. August 1913.