Zur Innerkomplexsalzbildung von Uran, Thorium und Element 93

Eine Methode zur Reindarstellung des Elements 93

Von Hans Götte

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **3b**, 149—150 [1948]; eingegangen am 21. Juni 1948)

Die chemischen Eigenschaften der Innerkomplexsalze des Uran IV, Uran VI, Thorium und Element 93 mit dem Dibenzoylmethan werden verglichen; eine Methode zur Reindarstellung des Elements 93 wird angegeben.

In einer früheren Mitteilung[1] über die Abscheidung der bei der Uranspaltung auftretenden Seltenen Erden mit Hilfe einer dem Szilard-Chalmers-Verfahren ähnlichen Methode wurde auf die Innerkomplexsalzbildung des sechswertigen Urans mit 1.3-Diketonen, insbesondere mit Dibenzoylmethan, hingewiesen. Im folgenden soll von einigen Eigenschaften der Innerkomplexsalze des Urans, des Thoriums und des Elements 93 mit Dibenzoylmethan die Rede sein und eine Methode zur Abtrennung des Elements 93 vom Uran beschrieben werden.

Uranyl-Ionen lassen sich aus wäßriger Lösung entfernen, wenn man die wäßrige Phase mit einer Lösung von Dibenzoylmethan in einem mit Wasser nicht mischbaren Keton oder Ester ausschüttelt. Das Uran geht hierbei als intensiv gelbes Innerkomplexsalz in die organische Phase über. Die im Austausch in das Wasser gelangenden H-Ionen müssen von Zeit zu Zeit mit Ammoniak neutralisiert werden, da der gebildete Komplex säureunbeständig ist. Durch Wasser hingegen wird das Uranyl-dibenzoylmethan nicht zersetzt.

Die entsprechende Verbindung des Thoriums ist ebenfalls gegen Wasser beständig. Sie läßt sich leicht darstellen, indem man aus alkoholischer Lösung gefälltes Thoriumoxyhydrat in Aceton oder Äthanol mit Dibenzoylmethan am Rückflußkühler reagieren läßt. Mit Hilfe der Indikatormethode ließ sich feststellen, daß auch Thoriumdibenzoylmethan durch Ausschütteln bis auf einen geringen Bruchteil zu gewinnen ist. Als Indikator diente das Thorium-Isotop Uran X. Die Aktivitäten wurden mit einem Geiger-Müller-Zähler gemessen.

Versuchsbeschreibung

Die Bildung des Thorium-Komplexes wurde durch Ausschütteln folgender wäßriger Lösungen mit organischer Dibenzoylmethanlösung bewiesen: 1. Uranlösungen verschiedener Konzentrationen im Gleichgewicht mit Uran X, 2. Uransalzlösung im Gleichgewicht mit Uran X und Zusatz von Uran X, 3. reine Uran-X-Lösung[2], 4. Lösung mit 1 mg *reinen* Thoriums (frei von Folgeprodukten), versetzt mit Uran X. In allen Fällen wurden nach wiederholtem Ausschütteln die Aktivitäten der wäßrigen und der gesammelten organischen Phasen gemessen.

Aus der wäßrigen Lösung wurden 10 mg Eisenhydroxyd mit kohlensäurefreiem Ammoniak in der Hitze abgeschieden. Dieser Niederschlag fällt die gesamte vorhandene Aktivität aus. Die organische Phase wurde mit *n*-Salzsäure ausgeschüttelt, um die Innerkomplexsalze des Thoriums bzw. des Urans zu zersetzen. Diese saure wäßrige Lösung wurde ebenfalls mit Eisen(III)-Ionen versetzt, um danach mit Eisenhydroxyd die Aktivität abzuscheiden. Zur Kontrolle wurde aus jeweils der gleichen Menge Lösung, die zum Ausschütteln verwendet wurde, eine Fällung von 10 mg Eisenhydroxyd vorgenommen und so die gesamte, sich auf beide Phasen verteilende Aktivität bestimmt.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Die Summe der Aktivitäten aus organischer und wäßriger Phase ist bis auf eine Ausnahme kleiner als die entsprechende Kontrollmessung. Die Erklärung dürfte darin zu suchen sein, daß beim wiederholten Ausschütteln Verluste durch Adsorption der Aktivitäten am Glas usw. entstehen.

Das beim letzten Versuch verwendete Thorium war durch jahrelanges regelmäßiges Abtrennen des aus ihm entstehenden Mesothoriums frei von Folgeprodukten.

Aus den Versuchen, insbesondere dem letzten, geht hervor, daß Thorium ebenfalls aus der wäßrigen in die organische Lösung übergeht. Das Thorium-dibenzoylmethan ist also gegen Wasser stabil, wie ja auch schon die früheren Versuche[1] erkennen lassen. Im Gegensatz dazu ließ sich zeigen, daß das Element 93 mit Dibenzoylmethan keinen bzw. einen gegen Wasser unbeständigen Komplex bildet. Einmal läßt sich nämlich aus einer bestrahlten Lösung des Uranyldibenzoylmethans das Element 93 mit Wasser ausschütteln,

[1] H. Götte, Z. Naturforschg. **1**, 377 [1946].
[2] O. Erbacher, W. Herr u. M. Wiedemann, Z. anorg. allg. Chem. **252**, 282 [1944].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Konzentration und Zusammensetzung	Menge	Zahl der Versuche	Mittlere Zahl der Ausschüttelungen	Aktivität		Summe	Kontrolle
				wäßrige Phase	organische Phase		
0,1 mg Uran pro ccm im Gleichgew. mit Uran X	50 cm³	5	45	30,4	289	319	353
1 mg Uran pro ccm im Gleichgew. mit Uran X	10 cm³	13	14	70	752	822	912
10 mg Uran pro ccm im Gleichgew. mit Uran X	10 cm³	9	35	800	9050	9850	9400
1 mg Uran pro ccm im Gleichgew. mit Uran X + 1100 Teilchen Uran X pro Min.	10 cm³	1	24	20,5	1850	1870	1980
Reines Uran X, 900 Teilchen pro Min.	10 cm³	3	40	93	620	713	900
0,1 mg Thorium pro ccm + 900 Teilchen Uran X	10 cm³	3	42	1	800	801	900

zum anderen bleibt es beim Schütteln einer bestrahlten wäßrigen Lösung von Uran in der wäßrigen Phase zurück, wenn man das Uran in der angegebenen Weise in die organische Lösung überführt.

Als Lösungsmittel für das Dibenzoylmethan eignen sich sowohl Essigsäure- als auch Benzoesäureäthylester. Letzterer ist für quantitative Versuche vorzuziehen, da er, spezifisch schwerer als Wasser, sich im Schütteltrichter als untere Phase sammelt und so direkt abgelassen und mit vorhergehenden Fraktionen vereinigt werden kann. Auch nimmt der Benzoesäureäthylester im Gegensatz zum Essigester kein Wasser auf, so daß die wäßrige Phase bei längerem Ausschütteln stets die gleiche Konzentration behält. Die Konzentration der Dibenzoylmethanlösung betrug um 40 mg pro cm³.

Auch die Dibenzoylverbindung des vierwertigen Urans ist unschwer darzustellen. Dazu wird Uran(IV)-chlorid in Aceton oder Methylalkohol unter Wasserstoffatmosphäre gelöst und mit einer äquivalenten Menge ammoniakalischen Methylalkohols Uran(IV)-hydroxyd ausgeschieden. Nach Zugabe von Dibenzoylmethan geht bei kurzem Kochen unter Wasserstoffatmosphäre am Rückflußkühler das Uran(IV)-hydroxyd in Lösung. Das Uran(IV)-dibenzoylmethan bildet braune Kristalle, die in Estern und Ketonen löslich sind. Gegen Wasser ist es ebenfalls beständig, jedoch wird die organische Lösung durch den Luftsauerstoff sehr schnell oxydiert. Aus wäßriger Lösung lassen sich Uran(IV)-Ionen jedoch in analoger Weise wie Uranyl- und Thorium-Ionen nicht ausschütteln, da die Acidität der wäßrigen Uran(IV)-chlorid-Lösung zu groß ist.

Nach diesen Eigenschaften wäre zu erwarten, daß nach der Bestrahlung einer Uranyl-dibenzoylmethan-Lösung das durch Neutroneneinfang gebildete $^{239}_{92}$-Uran nicht auszuschütteln sein sollte, wie ja auch das aus dem Uran durch natürlichen Zerfall gebildete Uran X nur zu einem Zehntausendstel[1] ausschüttelbar ist. Tatsächlich läßt sich jedoch von der Aktivität des 23-Min.-Urans in der wäßrigen Phase etwas nachweisen. Versuche zur Aufklärung dieser Unstimmigkeit konnten infolge des Mangels einer geeignet starken Neutronenquelle nicht mehr durchgeführt werden.

Reinabscheidung des Elements 93

Aus den vorliegenden Versuchsergebnissen ergibt sich für die Reinabscheidung des Elements 93 folgendes Verfahren: Das Element 93 wird nach der von Hahn und Straßmann[3] angegebenen Methode als Mischkristall zusammen mit Natriumuranylacetat abgeschieden und gereinigt. Das das Element 93 enthaltende Natriumuranylacetat wird in möglichst wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit dibenzoylmethanhaltigem Essig- oder Benzoesäureäthylester geschüttelt. An Stelle des Dibenzoylmethans können auch andere in Wasser nicht lösliche 1.3-Diketone, z. B. Benzoylaceton oder Benzoylessigester, verwendet werden. Durch wiederholtes — es genügt im allgemeinen 8- bis 12-maliges — Ausschütteln, wobei die in das Wasser übergehenden H-Ionen mit Ammoniak neutralisiert werden müssen, verfärbt sich das organische Lösungsmittel nicht mehr. Damit ist alles Uran aus der wäßrigen Lösung entfernt, und das darin gelöste Element 93 kann abgeschieden werden.

Es sei hinzugefügt, daß eine Reduktion des Elements 93, das bei der nach Hahn und Straßmann beschriebenen Abscheidungsmethode in sechswertigem Zustand in das Natriumuranylacetat eingebaut wird, bei diesem Verfahren nicht notwendig ist. Verschiedene Versuche haben ergeben, daß die Menge des in der wäßrigen Phase verbleibenden Elements 93 vom Zusatz eines Reduktionsmittels zu der Lösung des Natriumuranylacetats unabhängig ist. Daraus ergibt sich, in Übereinstimmung mit den inzwischen bekanntgewordenen Eigenschaften des Elements 93, daß es den vierwertigen Zustand bevorzugt. Es lassen sich nach dieser Methode sehr saubere und gewichtslose Präparate gewinnen[4,5].

[3] O. Hahn u. F. Straßmann, Naturwiss. **30**, 256 [1942].

[4] K. Philipp, J. Riedhammer u. M. Wiedemann, Naturwiss. **32**, 229 [1944].

[5] K. Philipp u. J. Riedhammer, Z. Naturforschg. **1**, 372 [1946].