

stoff und Feuchtigkeit. Unter andauerndem Durchspülen mit Stickstoff werden das Zweisehenkelstück A, das bereits mit der Quecksilberbürette F verbunden ist und der Abtropfstutzen C bei geöffnetem Hahn H angeschlossen.

Schon vorher wurde eine gewogene Menge der zu prüfenden Substanz in einem 25-cm³-Meßkölbchen gelöst, schnell in ein Kölbchen gebracht und bei geöffnetem Hahn von unten in die Bürette eingesaugt. Die Lösung füllt dann blasenfrei die Bürette bis zum unteren gebogenen Ausfluß. Sie wird hierauf in den oberen Schliff des Zweisehenkelstücks eingeführt und über den Abtropfstutzen eingestellt. Als nächstes wird das Quecksilber in der Bürette F auf die O-Stellung gebracht, der Stickstoff-Strom abgestellt und die Hähne G und H geschlossen. Durch Senken des Niveaugefäßes wird ein geringer Unterdruck erzeugt, die Bürette D über das Reaktionsgefäß geschwenkt und einige cm³ zuge tropft. Anschließend wird der Bürettenausfluß wieder über den Abtropfstutzen C gedreht. In gewohnter Weise wird die Methan-Entwicklung durch Schütteln in der Kälte und zur Sicherheit durch kurzes Erwärmen mit heißem Wasser zum Abschluß gebracht. Nach dem Wärmeausgleich wird abgelesen und umgerechnet. Es empfiehlt sich, während der ganzen Reaktionsdauer einen geringen Überdruck in der Apparatur aufrechtzuerhalten, da auch bei sehr gut eingeschliffenen Bürettenhähnen im Laufe 1 h immer einige Zehntel cm³ abtropfen. Die abgetropfte Flüssigkeitsmenge muß jedesmal vom Gesamtvolumen abgezogen werden.

Nachdem der Wärmeausgleich vollzogen und das Volumen konstant geworden ist, können erneut Kontrollbestimmungen der gleichen Substanz durch einfaches Umschwenken der Bürette D durchgeführt werden. Es können aber auch andere Substanzen durch Auswechseln der Bürette auf ihren aktiven Wasserstoff hin geprüft werden. Es ist deshalb zweckmäßig, sich mindestens 3 Büretten vorrätig zu halten, um ein flottes Arbeiten zu gewährleisten. Man kann mit dieser Apparatur 5 Bestimmungen, auch verschiedener Substanzen, innerhalb von 3 h ausführen. Die Genauigkeit ist, wie die Tabelle zeigt, ausreichend und der Substanzverbrauch gering. Jeder Analyse geht zweckmäßigerweise eine Blindwertbestimmung voraus. Der Blindwert sowie das Volumen der zugeflossenen Lösung muß vom Gesamtvolumen abgezogen werden.

Ein weiterer Vorzug der Apparatur ist darin zu sehen, daß das Reagens nach Ausführung mehrerer Bestimmungen' auch nach einigen Tagen brauchbare Werte liefert. Selbst in solchen Fällen, wo, wie beim Benzidin, wohl aus Löslichkeitsgründen nur ein Teil der aktiven Wasserstoffatome reagiert, werden die nachfolgenden Bestimmungen in keiner Weise dadurch beeinflußt.

Testbestimmungen.

Serie	Substanz	Einwaage g	Gelöst in Anisol cm ³	Z. Best. ange- wand- te cm ³	Norm- vol. be- rech- net cm ³	Theo- ret. Vol. für 1 akt. H cm ³	Mole akt. H
I. 1. 2. Über Nacht	Benzoesäure $M = 122 \dots\dots\dots$	0,0718	25	7	4,9	3,7	1,3
	Oktadecylalkohol $M = 270 \dots\dots\dots$	0,1903	25	10	8,7	6,3	1,37
	Oktadecylalkohol	0,1903	25	6	4,8	3,8	1,26
+ 2 Blindwertbestimmungen = 5 Bestimmungen.							
II. 1. 2. 3. 4. Über Nacht	Hydrochinon $M = 110 \dots\dots\dots$	0,1645	35	5	9,7	4,75	2,02
	Hydrochinon	0,1645	35	5	10,0	4,75	2,09
	Hydrochinon	0,1645	35	10	21,3	9,5	2,24
	Benzoesäure $M = 122 \dots\dots\dots$	0,5680	25	5	21,2	20,8	1,02
	Benzoesäure	0,5680	25	7	29,2	29,2	1,00
+ 2 Blindwertbestimmungen = 7 Bestimmungen.							
III. 1. 2. 3. 4. Über Nacht	Benzidin $M = 184 \dots\dots\dots$	0,2200	25	5	10,0	5,6	1,78
	Benzidin	0,2300	25	5	10,9	5,6	1,95
	Salicylsäure $M = 138 \dots\dots\dots$	0,3450	25	5	21,9	11,2	1,96
	Salicylsäure	0,3450	25	5	23,7	11,2	2,10
	Benzidin	0,2300	25	5	14,8	5,6	2,66
+ 2 Blindwertbestimmungen = 7 Bestimmungen.							
IV. 1. 2. 3. 4. Über Nacht	Mandelsäure $M = 152 \dots\dots\dots$	0,3532	25	5	22,0	10,4	2,10
	Acetanilld $M = 135 \dots\dots\dots$	0,6069	25	5	21,1	20,2	1,04
	Benzoin $M = 212 \dots\dots\dots$	0,9317	25	5	20,2	19,8	1,02
	Acetanilld	0,6069	25	5	19,1	20,2	0,95
	Mandelsäure	0,3532	25	4	17,0	8,3	2,05
+ 2 Blindwertbestimmungen = 7 Bestimmungen.							
V. 1. 2. 3. Über Nacht	Guajakol $M = 124 \dots\dots\dots$	0,3584	25	5	11,7	13,0	0,9
	8-Oxy-chinolin $M = 145 \dots\dots\dots$	0,5586	25	5	16,2	17,1	0,95
	Guajakol	0,3584	25	6	16,2	15,6	1,04
	8-Oxy-chinolin	0,5586	25	5	17,0	17,1	1,00
+ 2 Blindwerte + 2 Fehlbestimmungen = 8 Bestimmungen.							

Eingeg. 21. Dezember 1943.

[A. 78].

Eine Methode zur schnellen Abscheidung der Seltenen Erden und des Elements 93 aus der Uran-Spaltung

Von Dr. H. GÖTTE, KWI für Chemie, Berlin-Dahlem

Der grundsätzliche Unterschied zwischen einer gewöhnlichen chemisch-analytischen Arbeit und der eines Radiochemikers besteht darin, daß für eine normale chemische Analyse beliebig viel Zeit zur Verfügung steht, während das radiochemische Arbeiten infolge der mehr oder weniger langen Lebensdauer der zu untersuchenden Elemente stark an die Zeit gebunden ist. In der Radiochemie ist es häufig notwendig, in kurzer und kürzester Zeit chemische Trennungen durchzuführen und dennoch sauberste Präparate und Niederschläge zu gewinnen. An Stelle des zeitraubenden Analysenganges muß z. B. bei der Uran-Spaltung mit Hilfe spezifischer Reaktionen aus der Vielzahl der vorliegenden Isotope das zu untersuchende isoliert werden. Die quantitative Abtrennung von Uran und UX ist dabei besonders wichtig, weil bei Zählrohrmessungen, wie sie bei den z. Zt. in Deutschland zur Verfügung stehenden Strahlenquellen meistens üblich sind, die Aktivität des UX die gewonnenen künstlichen Aktivitäten weit übersteigt. Betrachtet man die Halbwertszeiten der Uran-Spaltprodukte, so haben sich fast überall dort Elemente kurzer Halbwertszeit nachweisen lassen, wo es möglich war, mit Hilfe weniger und schnell durchführbarer chemischer oder physikalischer Operationen ein Element sauber vom UX, Uran und den auftretenden Spaltprodukten abzutrennen. Es sei an die Isotope des Jods, des Bariums, die kurzlebigen Edelgase und die Alkalien erinnert.

Um die bei der Uran-Spaltung anfallenden seltenen Erden, das Lanthan und Yttrium direkt aus dem Uran abscheiden und aus diesem Gemisch einzelne Elemente, wie z. B. Lanthan oder Cer isolieren zu können, wird bei der Verwendung der gewöhnlichen analytischen Operationen eine Zeit benötigt, die es unmöglich macht, nach kurzlebigen Substanzen zu suchen. Erst die von Hahn und Strassmann entwickelte Methode, mit Hilfe emanierender Uran-Präparate die Folgeprodukte der Edelgase abzutrennen, hat

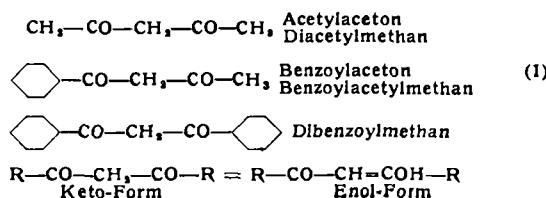
zur Auffindung von La- und Y-Isotopen geführt, die 10–15 min Halbwertszeit haben. Primär bei der Spaltung auftretende Seltene Erden können nach diesem Verfahren allerdings nicht fertiggestellt werden.

Um alle primären wie die sekundären Y-, La- und Seltene Erden-Isotope auf einen Schlag und in kürzester Zeit abtrennen zu können, kann man sich einer auf den Gedanken von Szilard und Chalmers zurückgehenden Methode bedienen.

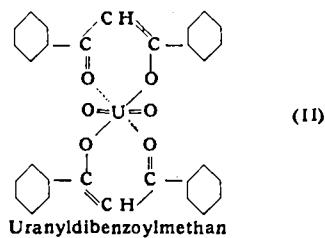
Das Szilard-Chalmers-Verfahren hat zum Ziel, von der großen Menge eines inaktiven Elementes, die z. B. durch Neutroneneinfang oder andere kernphysikalische Prozesse in unwägbaren Mengen sich bildenden radioaktiven Isotope abzutrennen. Dies ist z.B. möglich, wenn man das zu bestrahlende Element in organische Bindung und organische Lösung bringt. Die durch kernphysikalische Prozesse entstehenden radioaktiven Isotope liegen zu meist als Ionen vor (wie Erbacher gezeigt hat) und lassen sich daher aus dem organischen Medium mit Wasser ausschütteln oder an Kohle adsorbieren. Es findet bei diesem Verfahren also eine Anreicherung und gleichzeitige Abtrennung der durch kernphysikalische Prozesse neu gebildeten Isotope von den vorhandenen inaktiven statt.

Im Falle der Abtrennung von Uran-Spaltprodukten muß also das Uran chemisch stabil in organische Lösung gebracht werden, damit beim Ausschütteln nur die Spaltprodukte in das Schüttelwasser übergehen. Da organische Uranverbindungen mit beständiger Uran-Kohlenstoff-Bindung nicht bekannt sind, muß man unter den inneren organischen Komplexverbindungen nach in organischen Lösungsmitteln löslichen Verbindungen suchen. Geeignete Komplexbildner sind die 1,3-Diketone, die in der Enol-Form leicht mit dem Uranyl-Ion unter Bildung eines inneren Komplexes reagieren (I). Es entstehen bei der Komplexbildung

Sechsringe, die nach *Pfeiffer* recht stabil sind. Das einfachste der Diketone, das Acetylaceton, ist ungeeignet, weil seine Uranverbindung z. T. noch in Wasser löslich ist. Diese Eigenschaft



verliert sich, wenn ein Benzol-Ring in der Moleköl wie im Benzoylacetone vorhanden ist. Noch geeigneter ist die Verbindung des Uranyl-Ions mit Dibenzoylmethan, da sie sich leicht gewinnen und gut umkristallisieren lässt. Das Uranyldibenzoylmethan (II)



ist in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln, die mit Wasser nicht mischbar sind, gut löslich, und zwar in allen Ketonen und Estern, nicht aber in reinen oder chlorierten Kohlenwasserstoffen und Äthern; die Löslichkeit in Alkoholen ist mittelmäßig. Gegen Wasser ist das Uranyldibenzoylmethan sehr gut beständig. Von Säuren wird es sofort in Dibenzoylmethan und das entsprechende Uransalz zerlegt. Auch gegen Alkalien ist es unbeständig.

Mit Hilfe dieser Verbindung ist es also möglich, das Uran in organische Lösung zu bringen, und damit ist die Voraussetzung für ein *Szilard-Chalmers*-Verfahren gegeben.

Gleichzeitig ist aber die Bedingung zu stellen, daß auch das mit dem Uran im Gleichgewicht befindliche oder sich aus ihm nachbildende UX nicht in das Schüttelwasser geht, obwohl es ja aus dem Uran ebenfalls durch radioaktiven Zerfall entsteht und so zunächst als Ion vorliegt. Dies ist nur dann möglich, wenn die neu entstehenden oder vorhandenen UX-Ionen ebenfalls als Komplexionen im organischen Lösungsmittel festgehalten werden. Auf dieselbe Weise sollten auch andere bei der Spaltung auftretende, nur mit Zeitverlust abzutrennende Elemente, aus dem Schüttelwasser ferngehalten werden, um die Zahl der chemischen Operationen, die zur Reinabscheidung irgendeines Spaltproduktes oder einer Gruppe davon führen, möglichst gering zu halten. Der Idealfall wäre der, in dem nur das zu untersuchende Element zur Ausschüttung käme.

Auch diesen Forderungen entspricht das Dibenzoylmethan genügend. Es bildet mit den Elementen der 4. Gruppe ebenfalls in organischen Lösungsmitteln lösliche Komplexe. So wird das aus dem Uran gebildete UX in einen derartig löslichen Komplex übergeführt, und läßt sich nicht oder so gut wie nicht ausschütteln. Blindversuche haben gezeigt, daß von 10 g Uran im Gleichgewicht mit UX nur etwa 100 Teilchen in das Schüttelwasser gehen. Das ist der 10⁻⁴te Teil des vorhandenen UX, eine Aktivität, die bei Zählrohrmessungen nicht mehr stört, da sie bei der Auswertung von Abfallskurven zum Schluß als konstant abgezogen werden kann. Ebenso wie UX bleibt das bei der Bestrahlung entstandene Zr völlig im organischen Lösungsmittel.

Gut ausschüttelbar hingegen sind alle Elemente, die entweder keine Komplexe mit dem Dibenzoylmethan bilden oder deren Verbindungen mit den Diketonen leicht hydrolysieren. Zu diesen gehören insbes. Y, La und die Seltenen Erden, also die Elemente der 3. Gruppe, aber auch gewisse H₂S-fällbare Elemente, wie Sb, Te, Mo sowie die Alkalien und Erdalkalien; die Halogene bleiben ebenfalls in der organischen Phase. Diese aber wohl gerade deshalb, weil sie nicht in Ionenform, sondern in atomarer Form entstehen und dann besonders gut vom organischen Lösungsmittel gelöst werden.

Zur Abscheidung der Seltenen Erden wird nach der Bestrahl-

lung des in Essigester gelösten Uranyldibenzoylmethan diese organische Uran-Lösung mit Wasser geschüttelt. Das Schüttelwasser setzt sich in etwa 1 min ab, es wird abgelassen und die H₂S-Gruppe mit Hilfe eines Trägers daraus gefällt. Gleichzeitig werden die Alkalien mit Bariumsulfat als Träger entfernt. Diese Niederschläge werden gemeinsam abfiltriert. Im Filtrat sind in gewichtsloser Form Y, La und die Seltenen Erden, das Element 93, die Alkalien und ein geringer Bruchteil des gebildeten Niobs. Y, La und die Seltenen Erden sowie das Element 93 und die geringe Niob-Aktivität werden mit einem Träger, z. B. La, als Hydroxyd oder als Oxalat niedergeschlagen und abfiltriert und können dann weiter verarbeitet werden. Die gesamten Operationen bis hierher von dem Ende der Bestrahlung an lassen sich bei einiger Übung in 2 min ausführen. So war es möglich die Existenz kurzlebiger Seltener Erden von 2 bis 5 min Halbwertszeit zu beweisen, ohne jedoch eine Trennung der Elemente dieser Gruppenfällung vornehmen zu können. Bei diesen Versuchen muß allerdings ein Uranyldibenzoylmethan verwendet werden, das UX-frei ist, da das aus dem UX₁ sich bildende Pa-Isotop UX₂ von 1 min Halbwertszeit nicht so beständige Dibenzoylmethan-Komplexe bildet und sich mit ausschütteln lässt. Im Blindversuch ist diese Aktivität sehr gut nachweisbar und kann so bei der Suche nach Seltenen Erden kurzlebige Isotope dieser Elementengruppe vortäuschen.

Durch Abtrennung des Cers aus der Summenfällung konnte mit der angegebenen Methode in einer anderen Versuchsreihe ein Cer-Isotop von 15 min Halbwertszeit, das ein Pr von 25 min Halbwertszeit nachbildete, gefunden werden.

Die Lösung des Uranyldibenzoylmethans ist beliebig oft zur Abtrennung zu gebrauchen. Nach mehrmaligen Ausschütteln mit Wasser ist sie von den Spaltprodukten wieder frei und kann jederzeit neu bestrahlt werden, so daß die Aufarbeitung des Urans entfällt.

Wie bereits erwähnt hat auch das Element 93 die Eigenschaft, sich aus der organischen Lösung des Uranyldibenzoylmethans ausschütteln zu lassen. Es zeigt damit deutlich andere Eigenschaften als das sechswertige Uran und Thorium, die beide mit Dibenzoylmethan einen gegen Wasser beständigen Komplex mitbilden. Schon *Starke* hat und zwar als erster, die Eigenschaft der Diketon-Komplexe des Uranyl-Ions verwendet, um mit Hilfe eines *Szilars-Chalmers*-Verfahrens das Element 93 als Folgeprodukt von ²³⁸Uran nachzuweisen. Er verwendete als Komplexbildner das oben erwähnte Benzoylacetone. Sein Verfahren ging darauf hinaus, daß sich aus ²³⁸U durch Neutroneneinfang bildende ²³⁹U abzutrennen. Das Uran-Atom bekommt durch den Einfang einen Rückstoß und wird aus dem Komplex entfernt, wobei es von der 6wertigen in die 4wertige Stufe übergeht. Dieses 4wertige Uran läßt sich dann ausschütteln und gewinnen und *Starke* konnte zeigen, daß aus ihm das Element 93 entsteht. Das Element 93 scheint sich also mehr wie U^{IV} zu verhalten, da es in Status nascenti ebensowenig wie dieses mit dem Dibenzoylmethan einen beständigen Komplex bildet.

Mit Hilfe des oben genannten Verfahrens ist aber die direkte Abtrennung des Elements 93 aus dem Uran möglich. Des weiteren lassen sich die Unterschiede, die das Uranyl-Ion und das Element 93 im Verhalten zum Dibenzoylmethan zeigen verwenden, um eine Trennung des Elements 93 vom Uran durchzuführen. Dazu wird das Element 93 nach der von *Hahn u. Strassmann* angegebenen Methode als Mischkristall zusammen mit Natriumuranylacetat abgeschieden und gereinigt. Das Element 93 enthaltende Natriumuranylacetat wird in möglichst wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit Essigester, in dem Dibenzoylmethan enthalten ist, geschüttelt. Dabei wandert das Uranyl-Ion bis zur Herstellung eines Gleichgewichts, das von der H-Ionenkonzentration des Wassers abhängt, in die organische Phase. Durch wiederholtes Ausschütteln – es genügen im allg. 6 – 8 mal – 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 enthaltene Element 93 kann daraus abgeschieden werden.

Eingeg. am 1. Mai 1944 [A 43].