

sowohl Anlagerung als auch Abspaltung beschreibt. Je nach der Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktion (Komplexkonstante) benötigt man eine mehr oder minder große Säurekonzentration, um das Metall wieder abzuspalten. In der Reihe Cu, UO₂, Ni, Co nimmt die Komplexstabilität ab.

Es muß darauf geachtet werden, daß die komplexbildenden Funktionen nicht irreversibel verändert werden. So dürfen die hier beschriebenen Produkte nicht mit Alkali ($p_{\text{H}} > 9$) und mit starken Säuren ($p_{\text{H}} < 1$) behandelt werden, da sonst die makromolekularen *Schiff'schen* Basen gespalten werden und damit makromolekularer Zustand und komplexbildende Gruppierung zerstört werden.

Da die makromolekularen Komplexbildner nicht als starke Elektrolyte aufzufassen sind, tritt der für Ionen-austauscher gütige Mechanismus in den Hintergrund und für die Metallbindung ist lediglich die Komplexkonstante maßgeblich. Hiermit übereinstimmend werden Alkali- und Erdalkali-Ionen überhaupt nicht von diesen Komplexbildnern angelagert.

Die Anlagerung des Urans an Poly-glyoxal-triaminophenol ist sowohl im Suspensions-Verfahren („batch“-Verfahren) als auch im Säulenfiltrationsverfahren möglich. Insgesamt kann 1 g des makromolekularen Komplexbildners bis zu 250 mg Uran binden. Die Aufnahme ist genügend schnell. So werden bei Suspension überschüssigen makromolekularen Komplexbildners in Uransalz-Lösungen in den ersten 5 min 50 % des Urans gebunden und die restlichen 50 % in weiteren 25 Minuten. Im Säulenfiltrationsverfahren wird (s. Versuchsteil) bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1–5 ml/min (1 mg U/ml) das Uran quantitativ aufgenommen. Die Regenerierung und Wiedergewinnung gelingt mit verd. Salzsäure ($p_{\text{H}} 1,0$ bis 2,0) entweder im Suspensionsverfahren oder im Säulenfiltrationsverfahren. Selbst aus sehr stark verdünnten Lösungen und bei Gegenwart vieler anderer Kationen wird Uran selektiv gebunden und angereichert. Durch Elution mit Salzsäure läßt sich das auf der Säule angereichert Uran wieder in Lösung bringen. Unter gleichen Bedingungen wird Uran auch von anderen Alkali- und Erdalkali- sowie von Schwermetallen wie Zink, Cadmium, Mangan usw. abgetrennt. Zur Abtrennung vom Nickel und Kobalt empfiehlt es sich, den makromolekularen Komplexbildner nicht im Überschuß anzuwenden, da sowohl Kobalt als auch Nickel, wenn auch nicht so stark wie Uran, gebunden werden. Eine mittels dieser Kondensationsprodukte ausgeführte einfache Kobalt/Nickel-Trennung wird an anderer Stelle beschrieben.

Die Brauchbarkeit der makromolekularen Komplexbildner für technische Uran-Anreicherungen und technische Kobalt/Nickel-Trennungen wird geprüft. Das unten beschriebene Kondensationsprodukt ist hierzu weniger geeignet, da es gegen stärkere Mineralsäuren nicht beständig ist. Durch geeignete Kondensationsbedingungen können jedoch stabilere Kondensationsprodukte erhalten werden^{3, 9}.

Über die Darstellung makromolekularer Komplexbildner mit der Gruppierung des Glyoxal-bis(2-hydroxy-anils) ist früher berichtet worden²); Ausgangsprodukte sind Triaminophenol und Glyoxal¹⁰.

Folgende Arbeitsvorschrift hat sich sehr bewährt: 62,0 g 2,4,6-Triamino-phenol-trihydrochlorid werden in 1300 cm³ Wasser unter Stickstoff-Atmosphäre in einem 3-l-Rundkolben gelöst. Danach werden 250 cm³ 1 n NaOH zugegeben. Nach Zugabe von 550 cm³ 40 proz. wäßriger Glyoxal-Lösung (10 molarer Überschuß)

³) Unveröffentl. Versuche.

¹⁰) Den Chemischen Werken Hüls AG., Marl, Krs. Recklinghausen und der Badischen Anilin- u. Soda-fabrik, Ludwigshafen/Rh., danke ich für die Überlassung von Glyoxal.

wird unter Einleiten von Rein-Stickstoff 1 h unter Rückfluß gekocht. Während dieser Zeit fällt das schwarze Kondensationsprodukt in einer gel-artigen, hochviscosen Form aus. Die heiße Lösung wird in einer hochtourigen Zentrifuge (7500 U/min) abgeschleudert, der Rückstand 4 mal mit je 1 l dest. Wasser gewaschen. Das abzentrifugierte zähe Gel wird durch Absaugen auf einer Nutse (r = 20 cm) von Wasser weitgehend befreit und mehrere Tage bei 2 Torr über mehrmals gewechselten Natriumhydroxyd-Plätzchen getrocknet. Ausbeute 81 g trockenes, gekörneltes Kondensationsprodukt. Der nach dieser Vorschrift dargestellte makromolekulare Komplexbildner eignet sich zur Beschickung von Säulen (Korngrößen von 1 bis 10 mm). Da bei der Kondensationsreaktion neben der Ausbildung einer polymeren *Schiff'schen* Base außerdem noch Vernetzung durch Glyoxal eintritt, wird das Kondensationsprodukt Poly-glyoxal-triaminophenol (abgekürzt Poly-TAPG) benannt.

Metallbeladungskapazitäten (= Aufnahme von g Metall je 100 g Komplexbildner (Best. vgl.²)): Kupfer: 6,25; Uran: 27,50; Nickel: 3,90; Kobalt: 4,00.

Vor Einfüllen in die Säulen muß das Produkt in destilliertem Wasser stehen bis es aufgequollen ist.

Uran-Anreicherung und Uran-Abtrennung

100 g nach obiger Arbeitsvorschrift erhaltenes Poly-(glyoxal-triaminophenol) werden in einem 500-ml-Erlenmeyer-Kolben mit etwa 300 cm³ dest. Wasser übergossen und zur Vorquellung etwa 1 h stehen gelassen. Danach wird eine Glassäule (2-30 cm) mit dem makromolekularen Komplexbildner gefüllt, wobei Luftblasen zu vermeiden sind. Nach Spülen mit etwa 1 l dest. Wasser ist die Säule gebrauchsfertig.

Uran-Bindung: Die Uranyl-salz enthaltenden, wäßrigen Lösungen (z. B. 100 mg Uranylacetat in 100 ml) werden über die Säule gegeben (Durchtröpfgeschwindigkeit 0,5 bis 3 cm³/min). Das Uran wird quantitativ gebunden; Alkali- oder Erdalkalisalze werden von der Säule nicht festgehalten. Mit 50 ml dest. Wasser wird nachgewaschen und zur Elution gibt man 100 ml Salzsäure ($p_{\text{H}} 1,0$ bis 1,5) über die Säule. Das Uran wird quantitativ abgespalten und die Säule ist nach Waschen mit 50 bis 150 ml Wasser regeneriert.

Uran-Anreicherung aus verd. Lösungen: Über eine mit Poly-(glyoxal-triaminophenol) gefüllte Glassäule (4-30 cm) werden 50 l einer Lösung mit insgesamt 0,05 g Uran, 1000 g NaCl und 100 g CaCl₂ gegeben (20–25 ml/min). Das Uran wird quantitativ angelagert und von den anderen Ionen abgetrennt. Die Elution des Urans gelingt mit Salzsäure nach obiger Vorschrift.

Zur Regenerierung im Suspensionsverfahren wird der mit 100 ml gewaschene, das Uran enthaltende makromolekulare Komplexbildner in 100 ml Salzsäure vom $p_{\text{H}} 1,0$ suspendiert, 2 h bei Raumtemperatur geschüttelt und danach die das Uran enthaltende Lösung durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt. Um das Uran quantitativ zu entfernen wird nochmals mit 100 ml HCl ($p_{\text{H}} 1,0$) diese Operation wiederholt. Etwa 85 % des angelagerten Urans sind in der ersten 100-ml-Fraktion, so daß ein Anreicherungsgrad von etwa 1:500 erzielt worden ist.

Das Uran wird nach der in dieser Arbeit gegebenen Vorschrift oder als Peroxo-Komplex nach O. Hackl¹¹) bestimmt.

Dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft danke ich für die Gewährung von Mitteln. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt/Main, danke ich für die Unterstützung.

Eingegangen am 26. Februar 1959 [A 946]

¹¹) O. Hackl, Z. analyt. Chem. 119, 321 [1940].

Berichtigung

In meiner Arbeit „Chemie des Poloniums“ (diese Ztschr. 71, 289 [1959]) sind im Absatz „Polonium-acetonylace-tonate“ (S. 297, linke Spalte) die Sauerstoff-Atome in den Struktur-Formeln I und II durch Carbonyl-Gruppen zu ersetzen. Entsprechend muß es in den Summenformeln (Zeile 2, 5 und 7 des Absatzes) C₅ statt C₃ heißen. Das Zitat Bagnall¹²) ist in Bagnall und Mitarb.^{26, 96, 102} zu ändern.

F. Weigel [A 964]