

96. Trennung des UZ von UX

von Ernst Jacobi.

(9. V. 45.)

Für eine Untersuchung des radioaktiven Zerfalls des UZ und der UX₂-UZ-Isomerie (*Bradt* und *Scherrer*)¹⁾ erwies es sich als notwendig, äusserst geringe Mengen des mit einer Halbwertszeit von 6,7 h zerfallenden Pa-Isotops UZ vom Th-Isotop UX₁ abzutrennen.

Das UZ entsteht durch β -Zerfall des UX₁ nur in einem sehr kleinen Bruchteil ($1/700$) aller Zerfallsprozesse. Verlangt waren sehr reine UZ-Präparate, damit sich das normalerweise aus dem UX₁ entstehende UX₂ bei den Messungen nicht störend bemerkbar macht.

Die von *Guy* und *Russell*²⁾ entwickelte Trennungsmethode des UZ vom UX bedient sich des Tantals als Trägersubstanz. Sie beruht auf der Unlöslichkeit der Tantalsäure in verdünnter Schwefelsäure, während das Thoriumion unter den gleichen Bedingungen in Lösung bleibt. Wir konnten mit dieser Methode zwar bei grösseren Mengen Trägersubstanz einwandfreie, bei sehr kleinen Mengen anfänglich aber nur unsichere Ergebnisse erzielen.

Es zeigte sich, dass es bei der Fällung mit Schwefelsäure wesentlich ist, die Flüssigkeit nach Zusatz der alkalischen Kaliumhexatantalatlösung nicht allzu schwach sauer zu machen, da sonst Thoriumoxyd glatt mitgefällt wird. Bis zu einem Überschuss von 50 cm³ 2-proz. Schwefelsäure über den Neutralpunkt kommt die Tantalsäure und mit ihr das UZ bis zu mehr als 85% heraus. Erst von da an bis zu noch grösseren p_H-Werten nimmt der Prozentgehalt der Tantalsäure, der ausgefällt wird, rapid ab.

Die grössten Verluste traten bei dem zur vollständigen Reinigung der Tantalverbindungen von Thoriumverbindungen notwendigen Schmelzen mit Kaliumhydrogensulfat ein. Der Umstand, dass das Thoriumsulfat beim Glühen leicht in ein Oxyd übergeführt wird, welches sich in der Kaliumhydrogensulfatschmelze nicht mehr löst, veranlasste uns, anfangs das kleine Filterchen gleich mit dem KHSO₄ zu verschmelzen, ohne es vorher zu veraschen. Bei dieser Arbeitsweise kam es oft vor, dass die Tantalsäure nach einigen Schmelzen mit Kaliumhydrogensulfat auch durch langes Kochen nicht mehr ausfiel.

Wahrscheinlich wird beim Verschmelzen des Filters mit KHSO₄ dieses zu organischen Verbindungen, wie etwa Oxycarbonsäuren, oxydiert, die ihrerseits mit dem Tantal Komplexverbindungen eingehen und so die Fällung der Tantalsäure verhindern. Die Erscheinung, dass Fällungen in Gegenwart organischer Säuren und Oxyverbindungen ausbleiben, ist schon bei vielen anderen Elementen, wie z. B. beim Al, Ti usw. bekannt. Gravimetrische Messungen zeigten nun, dass wenn man das Filterchen extra verascht und das KHSO₄ erst nachträglich zusetzt, die Tantalsäure durch Kochen der wässrigen

¹⁾ *Bradt* und *Scherrer*, *Helv. phys. acta* (1945).

²⁾ *Guy* und *Russell*, *Soc.* **123**, 2618 (1923).

Lösung der Schmelze quantitativ herauskam. Es zeigte sich aber auch, dass wenn man nur kurz verascht, ohne länger zu glühen, keine Gefahr besteht, dass das Thoriumsulfat in Oxyd, welches in KHSO_4 unlöslich ist, übergeführt wird.

Zweckmässig ist es überdies, die KHSO_4 -Schmelze in verdünnter Essigsäure aufzunehmen und auch sämtliche Niederschläge mit Essigsäure und nicht mit Wasser auszuwaschen, da die Tantalsäure in heissem Wasser merklich löslich ist. Des weiteren ist der Flüssigkeitsmenge, in der die Schmelze aufgenommen wird, eine Grenze gesetzt. Ist sie zu gross, so fällt die Tantalsäure nicht aus und die Filtration nimmt ausserdem sehr viel Zeit in Anspruch. Ist sie zu klein, so fällt das Thoriumsulfat als Komplexsalz aus. Auf diesen Umstand ist schon bei der ersten Fällung mit verdünnter Schwefelsäure Rücksicht zu nehmen. Man verdünne daher stets die UX-Lösung genügend, um zu verhindern, dass das Thorium durch Kaliumsulfat als $\text{K}_2[\text{Th}(\text{SO}_4)_6]$ gefällt wird.

Auch ist es von Vorteil, den KHSO_4 -Schmelzen stets einige mg $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ zuzusetzen. Dadurch wird die Adsorption des UX an Tantalsäure verhindert. Die so ausgeführte Trennung zeigte sehr befriedigende Resultate. Nach 3 Schmelzen mit KHSO_4 erhielt man UZ von sehr grosser Reinheit. Wie die mit dem Zählrohr ausgeführten vergleichenden Intensitätsmessungen der β -Strahlung des UX und des UZ zeigten, konnte das Verhältnis der Zahl der pro sec zerfallenden UX_1 -Atome zur Zahl der pro sec zerfallenden UZ-Atome, das vor der Trennung 700:1 betrug, bis auf 1:500 herabgedrückt werden.

Wenn man die Ergebnisse zusammenfasst und in den bekannten Trennungsgang nach *Guy* und *Russell* einreicht, erhält man folgende Arbeitsvorschrift:

Ein abgemessener Teil einer klaren, alkalischen Kaliumhexatantalatlösung (5 cm^3), entsprechend 5 mg Tantalsäure, wird in der Kälte zu einer Lösung von UX in verdünnter Schwefelsäure zugegeben (35 cm^3 2-proz. Säure). Die Basizität der Kaliumhexatantalatlösung ist so stark, dass sie 10 cm^3 der 2-proz. Schwefelsäure neutralisiert, so dass bei der Trennung ein Säureüberschuss von ca. 25 cm^3 2-proz. H_2SO_4 vorhanden ist. Die also ziemlich stark saure Lösung bleibt nach dem Zusammengiessen ganz klar und erst beim Erhitzen flockt die Tantalsäure mit dem UZ aus. Es wird 10 Minuten heftig gekocht und durch ein kleines Filter von 1 cm Durchmesser abgenutscht. Nachdem mit 1-proz. Essigsäure gut ausgewaschen wurde, wird das Filterchen in einem Porzellantiegel verascht und mit 2–3 g KHSO_4 , dem einige mg Thoriumsulfat beigemischt werden, geschmolzen. Die Schmelze wird nach dem Abkühlen in 15 cm^3 heisser $1/2$ -proz. Essigsäure gelöst, die Lösung 5 Minuten heftig gekocht, weitere 5 cm^3 Wasser zugesetzt, wiederum 5 Minuten gekocht, rasch filtriert und mit 1-proz. Essigsäure gewaschen. Das Tantalpentoxyd löst sich in der Schmelze auf und durch Zusatz von heisser verdünnter Essigsäure wird die Tantalsäure quantitativ aus der Schmelze gefällt, während das Thoriumsulfat quantitativ in Lösung bleibt. Enthält der Niederschlag immer noch Spuren Thorium, was gewöhnlich der Fall ist, so werden diese durch weitere Schmelzen mit KHSO_4 entfernt. Schliesslich erhält man nach maximal 3 Schmelzen eine UZ-Probe von einer Reinheit bis zu 99,8%.

Zusammenfassung. Es wird eine Vorschrift zur Abtrennung des β -aktiven Pa-Isotops UZ vom Th-Isotop UX angegeben, nach welcher das UZ mit nur 1 mg Tantal als Trägersubstanz erhalten wird.

Zürich, Physikalisches Institut der E. T. H.