

Die chemische Abscheidung der bei der Spaltung des Urans entstehenden Elemente und Atomarten II

Von W. SEELMANN-EGGEBERT

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tübingen
(Z. Naturforschg. 2a, 569–572 [1947]; eingegangen am 23. Juni 1947)

Es wird die analytische Abscheidung der Spaltelemente Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber, Cadmium und Indium aus dem Uran beschrieben, und zwar zuerst die Abtrennung der genannten Elemente nebeneinander aus der Gruppenfällung¹. Im zweiten Teil folgt die Darstellung der Einzelabscheidungen aus dem Uran.

Der aus essigsaurer Uranlösung abgesaugte Sulfid-Niederschlag¹, z. B. von Ruthen-, Kupfer- und Indiumsulfid, in welchem sämtliche unlösliche Sulfide bildenden Elemente enthalten sind, wird in 25-proz. Salzsäure unter Bromzusatz gelöst, Brom und die Hauptmenge der Salzsäure verkocht und mit Wasser verdünnt. Nach Zusatz von etwa 10 mg Eisen wird zum Sieden erhitzt und die Lösung ammoniakalisch gemacht, worauf mit dem Ferrihydroxyd auch Antimon, Zinn, Indium, Tellur und Ruthen gefällt werden. Im Filtrat befinden sich also noch Rhodium, Palladium, Molybdän, Element 43, Cadmium und Silber. Die weitere Aufarbeitung dieser in Ammoniak löslichen Elemente siehe weiter unten.

Der Eisen-Niederschlag wird in 25-proz. Schwefelsäure gelöst und in einen Schliffkolben gegossen. Mit einer Spatelpitze Kaliumbromat wird das Ruthen zum flüchtigen Tetroxyd oxydiert; es geht dann beim Sieden mit den ersten Wasserdämpfen in die Vorlage über, in der es sofort durch 25-proz. Salzsäure wieder zur 3-wertigen Stufe reduziert wird. Es genügt, die Lösung etwa 3 Min. lang zu kochen, um über 95% des Ruthens abzudestillieren. Mit Schwefelwasserstoff oder Zink wird das Ruthen aus dem salzauren Destillat abgeschieden. Es ist bereits nach einmaligem Destillieren frei von allen anderen Spaltelementen und Uran X.

Es sei aber noch darauf hingewiesen, daß Ruthen nicht quantitativ mit Ammoniak ausfällt, vor allem dann nicht, wenn nur wenig Eisen vorhanden war. Am günstigsten liegen die Verhältnisse, wenn zusammen mit den Eisen-Ionen auch Zirkonyl-Ionen gefällt werden.

¹ Der chemische Trennungsgang, welcher zu den Gruppenfällungen selbst führt, ist bereits im Teil I beschrieben worden. Siehe: O. Hahn, F. Straßmann u. W. Seelmann-Eggbert, Z. Naturforschg. 1, 545 [1946].

Aus dem mit Wasser verdünnten Rückstand der Ruthen-Destillation werden in der Hitze durch Ammoniak mit dem Eisen- bzw. Zirkonylhydroxyd auch Indium, Tellur, Antimon und Zinn abgeschieden. Die Oxyhydrate werden in 3-proz. Salzsäure gelöst und je einige mg Zinn, Antimon und Tellur zugesetzt, worauf beim Einleiten von Schwefelwasserstoff alle noch anwesenden Elemente außer Eisen, Zirkon und Indium gefällt werden. Diese Schwefelwasserstoff-Fällung wird noch einmal wiederholt, um alle Strontium-, Antimon- und Tellur-Aktivitäten restlos zu entfernen. Das Filtrat wird eingeeigt und mit Natrium-subphosphat versetzt. Das in der Hitze gut ausflockende Zirkonsubphosphat, welches auch das Thorium-Isotop Uran X enthält, wird abfiltriert. Es wird so lange Zirkonsubphosphat gefällt, bis der Niederschlag inaktiv, d. h. alles Uran X entfernt ist. Schließlich wird das überschüssige Subphosphat mit Zirkon entfernt und im Filtrat nach dem Abstumpfen der Mineralsäure mit Natriumacetat Indium mit Schwefelwasserstoff gefällt. Bei Anwesenheit größerer Mengen Eisen kann das Indiumsulfid durch etwas Eisensulfid dunkel gefärbt sein. Eine Umfällung genügt jedoch, um reines hellgelbes Indiumsulfid zu erhalten.

Das Filtrat der ersten Ammoniakfällung, in dem sich Palladium, Ruthen, Silber, Cadmium, Molybdän und Element 43 befinden, wird mit Salpetersäure angesäuert, Silber hinzugesetzt und in der Hitze mit Salzsäure wieder abgeschieden. Das Silberchlorid wird dann, wie später bei der schnellen Silbertrennung beschrieben, gereinigt.

Zum Filtrat werden etwa 15 mg Palladiumchlorid hinzugesetzt; dann wird aus schwach mineralesaurer Lösung mit einer alkoholischen oder gesättigten 1-proz. mineralsauren Lösung von Dimethylglyoxim gefällt. Vor dem Absaugen des Palladiumdimethylglyoxims wird gekühlt, da die

Löslichkeit temperaturabhängig ist. Man arbeitet auch hier ohne einen größeren Überschuß des Fällungsmittels, da Dimethylglyoxim in größeren Mengen bei der weiteren Verarbeitung stört. Beser ist es auf jeden Fall, mit Hilfe von Schwefelwasserstoff Kupfersulfid und mit ihm die anderen in unwägbarer Menge vorhandenen Metalle Molybdän, Element 43 und Rhodium zu fällen und in Salzsäure und Brom neu zu lösen, da größere Konzentrationen von fast allen Fremdsalzen die Fällungen erschweren. In die etwa 1-proz. salzsäure Lösung läßt man mehrere mg Rhodiumsalzlösung zutropfen und gibt einige Spatelspitzen Kaliumnitrit hinzu. Beim Erwärmen fällt langsam kristallines Kaliumrhodiumhexanitrit aus. Über die Reinigung des Rhodiums siehe später bei der Einzelabscheidung. Genau wie die Fällung des Palladiums ist auch die des Rhodiums nicht ganz quantitativ, wenigstens nicht unter den angegebenen Bedingungen. Die Verluste sind aber vernachlässigbar klein, vor allem wenn Cäsium-Ionen zur Fällung benutzt werden.

In das Rhodium-Filtrat wird Harnstoff gegeben, um die beim Ansäuern mit Salzsäure freiwerdende salpetrige Säure zu zerstören. Sind die Gasblasen durch Sieden entfernt worden, so dampft man die Lösung auf einen Gehalt von etwa 7% Salzsäure ein, läßt 20 mg Cadmium zutropfen und leitet Schwefelwasserstoff ein, wobei mit dem Kupfersulfid auch Molybdän und Element 43 ausfallen, während Cadmium und Spuren von Rhodium und Molybdän in Lösung bleiben. Nach dem Abstumpfen der Mineralsäure mit Acetat oder Verdünnen fällt jetzt bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff durch Spuren von Rhodium bzw. Molybdän dunkelgefärbtes Cadmiumsulfid aus. Dieser Niederschlag wird in 10-proz. Schwefelsäure erwärmt, wobei sich das Cadmiumsulfid löst. Vom ungelösten Rhodium- bzw. Molybdän-sulfid wird abgesaugt und auf etwa 7% Säuregehalt verdünnt. Eine Fällung von 20 mg neu zugesetzten Kupfers als Sulfid entfernt mit Sicherheit sämtliche eventuell noch vorhandenen Aktivitäten der anderen Spaltelemente.

Da mit der ersten Eisenhydroxyd-Fällung meistens nicht alles Uran X entfernt worden ist, wird vor der endgültigen Cadmiumabscheidung noch einmal Uran X abgetrennt. Am geeignetsten ist hierzu die Zirkonsubphosphat-Fällung aus stark mineralsaurer Lösung. Eine nochmalige Wiederholung dieser Operation erübrigtsich,

wenn schon das erste Zirkonsubphosphat inaktiv ist. Im Filtrat ist jetzt allein Cadmium vorhanden, welches als Sulfid oder mit Naphthochinolin und Kaliumjodid ausgefällt wird.

Schnelle Abtrennung der Elemente Ruthen, Rhodium, Palladium, Silber, Cadmium und Indium aus Uran, von den Spaltprodukten und von ihren Mutter- bzw. Tochtersubstanzen

Ruthen

Zur schnellen Abtrennung des Ruthens bestrahlt man am besten Ammoniumuranat und löst in siedender 25-proz. Salzsäure. Der Uranlösungen werden 5 mg Ruthen in Form von Chlorid zugesetzt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wieder ausgefällt. Der Sulfid-Niederschlag wird auf einem Membranfilter abgesaugt und das Filter mit dem Niederschlag sogleich in einen Rundkolben geworfen, in welchem sich eine Spatelspitze Kaliumbromat und etwa 20 cm³ 25-proz. Schwefelsäure befinden. Beim Erhitzen destilliert nun Ruthentetroxyd mit den ersten Wasserdämpfen in die Vorlage. Dort wird das Ruthentetroxyd durch 25-proz. Salzsäure sofort zum 3-wertigen Ruthen reduziert; es fällt in der Siedehitze schnell mit Schwefelwasserstoff als gut filtrierbares schwarzes Sulfid. Es ist schon nach einer Destillation frei von allen anderen Aktivitäten. Die Abtrennung vom Ende der Bestrahlung bis zur Messung des Ruthensulfids ist in 4 Min. durchzuführen, jedoch ist dann die Abtrennung nicht quantitativ.

Die Trennung des Ruthens von seinen radioaktiven Muttersubstanzen bzw. seinen Folgeprodukten ist am einfachsten durch Abdestillation als Ruthentetroxyd durchzuführen. Die Destillation kann mit Bromat aus schwefelsaurer Lösung oder aus stark alkalischer Lösung im Chlorstrom erfolgen. Wird auf quantitative Trennung Wert gelegt, so muß in jedem Fall während der Destillation ein Gasstrom, welcher keine reduzierenden Stoffe enthalten darf, durchgeleitet werden.

Rhodium

Die Isolierung des Rhodiums dauert wegen des Fehlens einer in kurzer Zeit durchführbaren spezifischen Reaktion länger. Die Trennung vom

Uran erfolgt durch eine Fällung von Wismut als Sulfid ohne Rhodiumzusatz, da Rhodiumsulfid auch durch Königswasser nur langsam zersetzt wird. Den Wismutsulfid-Niederschlag löst man nach dem Waschen mit 2-proz. Salzsäure in wenig konz. Salpetersäure, setzt 5—10 mg Eisen und 2—3 mg Ruthen hinzu und fällt kochend mit Ammoniak. Nach der Filtration läßt man etwa je 2 mg Palladium, Cadmium sowie Molybdän zu tropfen und säuert das Filtrat mit Salpetersäure schwach an. Setzt man jetzt etwa 20 mg Rhodium und etwa 2 g festes Kaliumnitrit zu und erhitzt, so kristallisiert Kaliumrhodiumhexanitrit aus. Es wird abgesaugt und in wenig kochender 25-proz. Salzsäure wieder gelöst; einige mg Palladium, Cadmium, Molybdän und Ruthen werden erneut zugesetzt und Rhodium wird wiederum mit etwa 2 g Kaliumnitrit als Kaliumrhodiumhexanitrit abgeschieden und mit 5-proz. Salzsäure gewaschen. Ist sehr schnelle Abscheidung erforderlich, so kann auf die Umfällung verzichtet werden. Insgesamt werden zur Abtrennung etwa 12 Min. benötigt.

Die Gewinnung des Rhodiums aus Element 43 und aus Ruthen bzw. die Abtrennung vom Palladium und Silber gelingt in der oben angegebenen Weise, wenn Rhodium nicht aus einer größeren Menge Ruthen abgetrennt werden soll, da auch Kaliumruthenhexanitrit nicht sehr leicht löslich ist. In einem solchen Falle muß das Rhodiumhexanitrit mehrmals umgefällt werden. Besser ist es, erst die Hauptmenge des Ruthens als Ruthentetroxyd abzudestillieren. Man kann aber auch festes Ruthentetroxyd bestrahlen oder seine Lösung in Tetrachlorkohlenstoff. Zur Aufarbeitung wird im ersten Falle in Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Darauf wird mit einigen mg rhodiumchloridhaltigem Wasser geschüttelt und vom die Hauptmenge Ruthen enthaltenden Tetrachlorkohlenstoff getrennt. Das in der wäßrigen Phase gelöste Ruthentetroxyd wird durch Sieden entfernt und dann Rhodium als Kaliumrhodiumhexanitrit ausgefällt. Soll Rhodium von größeren Mengen Palladium getrennt werden, so ist mindestens eine Umfällung des Kaliumrhodiumhexanitrit-Niederschlages notwendig, da etwas Palladium mitgefällt werden kann; andererseits wird bei Fällung größerer Mengen von Palladium mit Dimethylglyoxim auch etwas Rhodium mitgerissen, so daß auch bei dieser Methode Umfällungen erforderlich sind.

Palladium

Die Abtrennung des Palladiums aus dem Uran erfolgt anfänglich genau wie beim Rhodium beschrieben. Nach dem Absaugen der mit dem Eisen-(III)-hydroxyd ausgefallenen Elemente wird das ammoniakalische Filtrat mit Salzsäure angesäuert und 5—10 mg Palladium und je 1 mg Molybdän, Rhodium und Cadmium hinzugesetzt, worauf bei Zugabe von Dimethylglyoxim Palladiumdimethylglyoxim ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit 3-proz. Salzsäure, in welcher Dimethylglyoxim gelöst ist, gewaschen. Zur endgültigen Reinigung wird der Palladiumdimethylglyoxim-Niederschlag in konz. Salzsäure in der Hitze gelöst, erneut je 1 mg Molybdän, Cadmium und Rhodium hinzugesetzt und stark verdünnt. Ein erneuter Zusatz von Dimethylglyoxim ist wünschenswert, um Palladium möglichst quantitativ abzuscheiden. Die Trennung ist in etwa 8—10 Min. durchzuführen, je nachdem ob eine Umfällung notwendig ist oder nicht.

Die Trennung des Palladiums vom Cadmium und Silber ist aus mineralsaurer Lösung mit Dimethylglyoxim leicht durchzuführen. Bei der Gewinnung von Palladium aus Ruthen oder Rhodium führt das gleiche Verfahren zum Ziel, jedoch sind je nach dem Mengenverhältnis Umfällungen des Palladium-Niederschlages notwendig, da bei Anwesenheit größerer Mengen von Ruthen und Rhodium mit dem Palladiumdimethylglyoxim kleine Mengen dieser beiden Metalle mit ausfallen können.

Silber

Bei alleiniger Abscheidung des Silbers wird Uranylnitrat bestrahlt und in verd. Salpetersäure gelöst. Nach Zusatz von einigen mg Silber fällt Silberjodid mit Kaliumjodid-Lösung in der Hitze. Der Niederschlag wird auf einem Membranfilter abgesaugt, mit verd. Salpetersäure und etwas Wasser gewaschen und auf dem Filter mit einer dünnen Schicht von Zinkstaub bedeckt. Wird jetzt langsam warme verd. Schwefelsäure durchgesaugt, so bleibt metallisches Silber auf dem Filter, während Jodwasserstoff und mit ihm das aus der Schwefelwasserstoffgruppe nachgebildete aktive Jod ins Filtrat gehen. Das metallische Silber wird in eisenhaltiger Salpetersäure vom Filter gelöst und die Lösung in der Hitze mit Ammoniak alkalisch gemacht. Vom ausgefallenen Eisen wird abgesaugt, das Filtrat angesäuert und Silber mit Salzsäure gefällt. Dauer der Operation etwa

8 Minuten. Werden größere Anforderungen an die Reinheit gestellt, so wird das Silber durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt. Anwesenheit größerer Mengen von Palladium ist bei Fällung des Silbers mit Jodwasserstoff oder Bromwasserstoff zu vermeiden, da sonst Palladium mitgefällt wird. Auch hier lassen sich alle chemischen Operationen in 8—10 Min. durchführen.

Zur Abtrennung des Silbers aus seinen Nachbarelementen wird in jedem Fall Silber aus salpetersaurer Lösung als Chlorid gefällt. Eine Umfällung durch Auflösen in Ammoniak und erneute Fällung durch Ansäuern ist nur notwendig, wenn besonders aktivitätsreine Präparate gewünscht werden.

Cadmium

Für eine schnelle spezifische Abtrennung des Cadmiums geeignete Reaktionen sind unbekannt. Folgendes Verfahren führt zu gut brauchbaren Präparaten; allerdings nimmt die Abtrennung mehr Zeit in Anspruch als die der vorher besprochenen Elemente Ruthen, Rhodium, Palladium und Silber.

Ammonuranat wird in etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure gelöst, 20 mg Cadmium zugesetzt und in der Hitze Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Sulfid-Niederschlag wird abgesaugt und in wenig Salzsäure gelöst. Durch eine Eisen-Ammoniak-Fällung werden Antimon, Zinn, Tellur und Uran X entfernt. Das Filtrat wird angesäuert, auf einen Gehalt von etwa 7% Salzsäure gebracht und einige mg Kupfer zugesetzt. Nacheinander werden jetzt 2—3 Kupfersulfid-Fällungen vorgenommen, ohne jedesmal den Niederschlag abzusaugen. Es werden mit dem Kupfersulfid alle mit Schwefelwasserstoff fällbaren Elemente außer Cadmium entfernt. Eine anschließende Eisen-Fällung mit Ammoniak (nach dem Verkochen des Schwefelwasserstoffs) nimmt Reste von Antimon, Zinn, Tellur und Uran X mit. Im Filtrat fällt nun nach dem Ansäuern mit Salzsäure beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Hitze gut filtrierbares Cadmiumsulfid. Die Trennung dauert eine knappe Viertelstunde.

Die Trennung des Cadmiums vom Indium, Antimon und Tellur gelingt leicht durch eine Eisenhydroxyd-Fällung mit Ammoniak, bei der schon bei geringem Ammoniaküberschuß alles Cadmium ins Filtrat geht. Soll Cadmium vom Silber getrennt werden, so ist wohl die Ausfällung des Sil-

bers als Halogenid am bequemsten. Es muß nur siedend gefällt werden, da kalt gefallte Silberhalogenide stark adsorbieren. Eine Abtrennung vom Rhodium und auch vom Silber erfolgt bei Fällung aller drei Elemente in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff und anschließendem Ansäuern, bis der Gehalt an Schwefelsäure etwa 8—10% beträgt. Cadmium befindet sich dann in Lösung. Eine Fällung von Rhodium aus stärkerer Mineralsäure mit Schwefelwasserstoff ist wenig ratsam, da unter diesen Bedingungen Rhodium nur zum Teil abgeschieden werden kann.

Indium

Auch die Indiumtrennung ist zeitraubend, weil keine befriedigende spezifische Reaktion zur Verfügung steht. Für die Gewinnung kurzlebiger Indium-Isotope bestrahlt man Uranylacetat, löst in verd. Essigsäure und fällt 20 mg Indium und einige mg Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag der Sulfide wird mit 5-proz. Salzsäure digeriert, wobei sich das Indiumsulfid löst, während Kupfersulfid ungelöst zurückbleibt und abgesaugt wird. Im Filtrat werden mehrmals Fällungen von Wismutsulfid in schwach mineralsaurer Lösung vorgenommen, um alle mit Schwefelwasserstoff fällbaren Elemente außer Indium zu entfernen. Das Filtrat der Schwefelwasserstoff-Fällungen wird stark salzsauer gemacht und eine Zirkonsubphosphat-Fällung, die gleichfalls besser so lange zu wiederholen ist, bis sämtliches Uran X entfernt, d. h. die Zirkon-Fällung inaktiv ist, angeschlossen. Das Filtrat enthält nun nur noch Indium, welches mit Ammoniak gefällt werden kann. Dauer etwa 16 Minuten.

Zur Trennung des Indiums von seinen Nachbarelementen Zinn, Antimon und Tellur ist keine eindeutige und rasch durchführbare Reaktion bekannt. Es müssen wiederum sämtliche in Frage kommenden Elemente in mineralsaurer Lösung, z. B. mit Schwefelwasserstoff, entfernt werden, um dann reines Indium als Sulfid oder Oxinat in acetathaltiger Essigsäure-Lösung oder mit Ammoniak als Hydroxyd fällen zu können. Eine Fällung von Antimon, Tellur und Zinn mit Ammoncarbonat, wobei Indium ins Filtrat gehen soll, ist nicht sehr ratsam, da der Niederschlag Indium zurückhält. Dagegen ist die Abscheidung von Indium aus Lösungen, welche Cadmium und Silber enthalten, mit Ammoniak leicht und schnell durchzuführen.