

KFK-432

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Juli 1966

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
in der Helmholtz-Gemeinschaft
Hauptabteilung Bibliothek und Medien

KFK 432

Institut für Radiochemie

Die Extraktion der Elemente Radium, Actinium, Protactinium,
Americium und Curium mit 8-Hydroxychinolin

Klaus Mosdzelewski



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juli 1966

K F K 432

Institut für Radiochemie

DIE EXTRAKTION DER ELEMENTE RADIUM, ACTINIUM, PROTACTINIUM,
AMERICIUM UND CURIUM MIT 8-HYDROXYCHINOLIN

von

Klaus Mosdzelewski

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

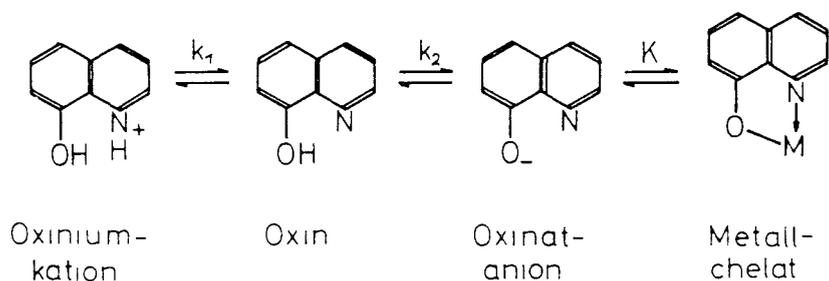
Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE ZUM EXTRAKTIONSVERHALTEN EINIGER SCHWERER ELEMENTE MIT 8-HYDROXYCHINOLIN UND DI- HALOGENDERIVATEN	2
2.1. Allgemeine Einführung	2
2.2. Das Extraktionsverhalten des Radiums mit Oxin mit bzw. ohne Zusatz von n-Butylamin	4
2.2.1. Zur Chelatbildung der Erdalkalien	4
2.2.2. Das Extraktionsverhalten des Radiums mit 8-Hydroxychinolin	6
2.2.3. Die Extraktion des Radiums mit Oxin in Gegen- wart von n-Butylamin	12
2.3. Das Extraktionsverhalten von dreiwertigem Actinium, Americium und Curium mit 8-Hydroxychinolin und Di- halogenoxinen	14
2.3.1. Die Extraktion des Ac(III) mit 8-Hydroxychinolin	14
2.3.2. Die Extraktion des Cm(III) mit 8-Hydroxychinolin und 5,7-Dichlor-8-Hydroxychinolin	16
2.3.3. Die Extraktion von Am(III) und Cm(III) mit 5,7-Dibrom-8-Hydroxychinolin	17
2.4. Das Extraktionsverhalten des Protactiniums	19
2.4.1. Die Extraktion des Pa(V) mit 8-Hydroxychinolin	19
2.4.2. Die Extraktion des Pa(V) mit 5,7-Dibrom-8-Hydroxy- chinolin	22
2.4.3. Literaturangaben zur Zusammensetzung der Pa(V)- Verbindungen in wässrigen Phasen bei Extraktionen	23
3. EXPERIMENTELLER TEIL	25
3.1. Verwendung von Radionukliden	25
3.2. Darstellung und Reinigung der Ausgangsmaterialien	25
3.2.1. Die Abtrennung des Ra-223	25
3.2.2. Die Reinigung des Ac-227	26
3.2.3. Die Darstellung der Lösungen von Am-241 und Cm-244	26
3.2.4. Die Isolierung von Pa-231 aus einer fluoridhaltigen Lösung	27
3.2.5. Die Herstellung und Abtrennung von Pa-233	27

	Seite
3.2.6. Die Komplexbildner	28
3.3. Allgemeine Arbeitsweise	28
3.4. pH-Messungen	29
3.5. Radioaktivitätsmessungen	30
3.5.1. Die Messung des Ra-223	30
3.5.2. Die Messung des Ac-227	31
3.5.3. Die Messung von Am-241 und Cm-244	32
3.5.4. Die Messung von Pa-233 und Pa-231	32
3.6. Zur Praxis der Pa-Rückextraktionen	33
4. ZUSAMMENFASSUNG	34
5. LITERATURÜBERSICHT	36

1. EINLEITUNG

Seit 1882 ist das 8-Hydroxychinolin, im folgenden kurz Oxin genannt, als Fällungsreagenz in der analytischen Chemie bekannt und bewährt. Von mindestens 55 Metallen sind inzwischen Chelate und Salze des Oxins und seiner Derivate untersucht worden. Unter Chelaten versteht man dabei Komplexe, bei denen das Zentralion mit zwei Bindungen, einer Ionenbindung und einer koordinativen Bindung, an das Ligandenmolekül gebunden ist. Beim Oxin begünstigen der koordinativ ungesättigte tertiäre Stickstoff und die Mesomeriemöglichkeiten innerhalb des Chelatringes die Komplexbildung. Wie aus dem folgenden Schema hervorgeht, wird dabei das Metall M an den Stickstoff koordinativ gebunden.



Das Anion des Oxins besetzt in den Chelaten zwei Koordinationsplätze, es ist aber eine einwertig negative Gruppe.

Die meisten Metall-Oxin-Komplexe sind in Wasser schwer und in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Da die Chelatbildung vom Anion des Oxins ausgeht, sind Fällungen und Extraktionen stark pH-abhängig. Durch Substitutionen können die Eigenschaften des Oxins abgewandelt werden, z.B. nimmt die Wasserlöslichkeit des Oxins und seiner Chelate durch Halogenierung in 5,7-Stellung erheblich ab.

Das Extraktionsverhalten der Oxinate der meisten stabilen Elemente und des Thoriums und Urans ist bereits eingehend untersucht worden (1) (2), während das einiger Transurane erst vor kurzem aufgeklärt wurde (3). Wegen des großen Interesses der kernindustriellen Praxis an der Erforschung der chemischen Reaktionen der Transuran- und Spaltproduktelemente im Hinblick auf die Brennstoffwiederaufarbeitung wird vielerorts deren Verhalten im Ionenaustausch- und Extraktionsgleichgewicht in Gegenwart von organischen Komplexbildnern bearbeitet. Die zwischen dem Wismut und dem Uran stehenden Elemente werden dabei oft übergangen.

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, wie sich die Elemente Ra, Ac, Pa, Am und Cm bei Extraktionen mit Oxin und Dihalogenoxinen verhalten.

2. UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE ZUM EXTRAKTIONSVERHALTEN EINIGER SCHWERERER ELEMENTE MIT 8-HYDROXYCHINOLIN UND DIHALOGENDERIVATEN

2.1. Allgemeine Einführung

Die Bildung eines Chelates ML_N aus einem N-wertigen Metallion M mit N Ligandenanionen L, z.B. Oxinationen, erfolgt in der wässrigen Lösung stufenweise; allerdings sind nur undissoziierte Verbindungen in eine organische Phase extrahierbar. Die Verteilung des Metalls zwischen der wässrigen und der organischen Phase wird durch den Verteilungskoeffizient q ausgedrückt:

$$q = \frac{\text{Summe der Konz. aller metallhaltigen Verbindungen in organ. Phase}}{\text{Summe der Konz. aller metallhaltigen Verbindungen in wässr. Phase}}$$

Die Bestimmung von q ist bei Radioelementen besonders einfach, indem man die der Metallkonzentration proportionale Radioaktivität jeder Phase ermittelt.

Tabelle 1: Physikalisch-chemische Konstanten der in dieser Arbeit verwendeten Chelatbildner 8-Hydroxychinolin (abgekürzt HOX), 5,7-Dichlor-8-Hydroxychinolin (HDCO) und 5,7-Dibrom-8-Hydroxychinolin (HDBO) (nach (5)(6)).

	Summenformel	Molekulargewicht	pK_1	pK_2	$\log \lambda_{HL}$	Löslichkeit mol/l $CHCl_3$
HOX	C_9H_7ON	145,15	5,004	9,658	2,66	2,63
HDCO	$C_9H_5ONCl_2$	214,05	2,89	7,47	3,86	0,0587
HDBO	$C_9H_5ONBr_2$	302,97	2,6	7,3	4,15	0,0302

Die Zahlen gelten für 25°C, Ionenstärke $\mu = 0,1$ mol/l und alkoholfreies, wassergesättigtes Chloroform. $pK = -\log k$.

Die Extraktion der Metallchelate erfolgt normalerweise so: Eine wässrige Phase definierter Ionenstärke (hier meist $\mu = 0,1$ mol/l) mit Tracerkonzentrationen eines Radioelements und eingestelltem pH wird unter Thermostatisierung auf $25,0 \pm 0,5^\circ C$ mit dem gleichen Volumen einer Lösung des Chelatbildners in Chloroform durch Schütteln ins Gleichgewicht gebracht. Da sich hierbei der pH-Wert etwas verschiebt, wird er nach Trennung der Phasen nochmals bestimmt und daraus die Anionenkonzentration L ermittelt. Aus den Aktivitäten von Teilvolumina beider Phasen ergibt sich der Verteilungskoeffizient q.

2.2. Das Extraktionsverhalten des Radiums mit Oxin mit bzw. ohne Zusatz von n-Butylamin

2.2.1. Zur Chelatbildung der Erdalkalien

In der Gruppe der Erdalkalien nimmt die Tendenz zur Bildung komplexer Ionen vom Mg zum Ba und Ra hin ab (7). Dies zeigt sich zum Beispiel darin, daß diese Elemente von Kationenaustauschern mit Ammoniumlactat, -citrat, -acetat und EDTA in der Reihenfolge Mg, Ca, Sr, Ba, Ra eluiert werden. Entsprechend werden sie in der umgekehrten Reihenfolge aus Citrat- oder EDTA-Lösung an Anionenaustauschern zunehmend fester adsorbiert.

Mit folgenden Komplexbildnern geht Ra 1:1-Verbindungen ein (Reihenfolge abnehmender Stabilität): EDTA, Nitrilotriessigsäure (NTE), Zitronensäure, Sulfosalizylsäure, Oxalessigsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Malonsäure, Brenztraubensäure und Aminobernsteinsäure. Die Stabilitätskonstanten dieser Komplexe bzw. Chelate wurden durch Verteilungsmessungen von Radium zwischen einem Kationenaustauscher und einer Lösung mit und ohne Komplexbildner bestimmt. Der Vergleich der Komplexbildungskonstanten des Radiums mit denen des Bariums zeigt, daß die Bariumkomplexe etwa dreimal stabiler sind als die des Radiums.

Radium ist mit EDTA und NTE extrahierbar, nicht jedoch mit Thenoyltri-fluoraceton (TTA) und Dithizon, mit deren Hilfe seine radioaktiven Folgeprodukte von ihm extraktiv abgetrennt werden können.

Nach F. Umland (1) werden Be, Mg und Ca als neutrale Oxinate, z.B. $\text{Ca}(\text{OX})_2$, extrahiert, dagegen bilden Sr und Ba die Verbindungen $\text{H}[\text{Sr}(\text{OX})_3]$ bzw. $\text{H}_2[\text{Ba}(\text{OX})_4]$. Be, Mg, Ca und Sr können aus der wässrigen Phase als hydratisierte Oxinate, z.B. $\text{Mg}(\text{OX})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gefällt werden. Die Stabilität der Dioxinate nimmt innerhalb der Erdalkaligruppe mit steigender Ordnungszahl ab, ihre Löslichkeit in CHCl_3 dagegen zu (8).

Nach Umland kann die Extraktion durch Zusatz eines Amins verbessert werden; dabei bilden sich extrahierbare Alkylammoniumtris- bzw. -tetrakis-(8-hydroxychinolato)-verbindungen, wie $\text{RNH}_3 [\text{M}(\text{OX})_3]$ bei Be, Mg, Ca, Sr und vermutlich $(\text{RNH}_3)_2 [\text{M}(\text{OX})_4]$ bei Sr und - nur noch indirekt nachweisbar - beim Ba; ihre Stabilität nimmt in dieser Reihenfolge ab. Die Anzahl der Oxinationen im Komplex steigt also mit dem Ionenradius und ist mit einem Ansteigen der radiusabhängigen Koordinationszahl zu erklären.

Vor den Angaben über das Extraktionsverhalten des Radiums ist zunächst das des Strontiums zu besprechen, das Dyrssen ausführlich untersucht hat (9). Er erhielt beim Auftragen von $\log q$ gegen die Oxinationenkonzentration L oder den pH bei konstanter Sr-Konzentration für verschiedene Anfangskonzentrationen an Oxin unterschiedlich ansteigende und übereinander liegende Kurven. Dies widerspricht der Theorie und der Erfahrungen bei anderen Elementen (Th, La, Sm).

Der Verteilungskoeffizient q ändert sich normalerweise nicht, wenn das Verhältnis $[\text{HOX}]_{\text{org.}} / [\text{H}^+]_{\text{w}}$ konstant bleibt (1). Bei Erhöhung oder Erniedri-

gung der Konzentration an undissoziiertem Oxin in der organischen Phase um eine Zehnerpotenz sollte sich der Verteilungsbereich (die Extraktionskurve) um eine pH-Einheit zur sauren oder alkalischen Seite verschieben.

Die Zunahme von $\log q$ mit $\log [\text{HOX}]_{\text{org.}}$ bei verschiedenen, konstanten Werten von $\log [\text{OX}^-]$, also $(\partial \log q / \partial \log [\text{HOX}]_{\text{org.}})_{\log [\text{OX}^-]}$, war beim Strontium annähernd konstant und etwa gleich 2. Daraus schloß Dyrssen, daß die in die CHCl_3 -Phase extrahierte Spezies $\text{Sr}(\text{OX})_2 \cdot 2\text{HOX}$ war. Wie später abgeleitet werden wird, findet diese Stöchiometriermittlung eine Stütze in einem Diagramm, in dem sich die verschiedenen Extraktionskurven zu einer einzigen vereinigen. Dazu wird $\log q - 2 \log [\text{HOX}]_{\text{org.}}$ gegen $\log [\text{OX}^-]$ aufgetragen, wobei $[\text{HOX}]_{\text{org.}} = [\text{HOX}]_{\text{org. Anfang}} - [\text{OX}^-]$. Dyrssen gelang diese Kurvenvereinigung recht gut, aus den Asymptoten bestimmte er die Stabilitätskonstanten.

2.2.2. Das Extraktionsverhalten des Radiums mit 8-Hydroxychinolin

Es wurden die Extraktionskurven für Tracer-Konzentrationen Ra-223 in der wässrigen Phase und die Oxinkonzentrationen 0,1; 1; 1,4 und 2 m in CHCl_3 bei 25°C ermittelt (Abbildung 1 und 2).

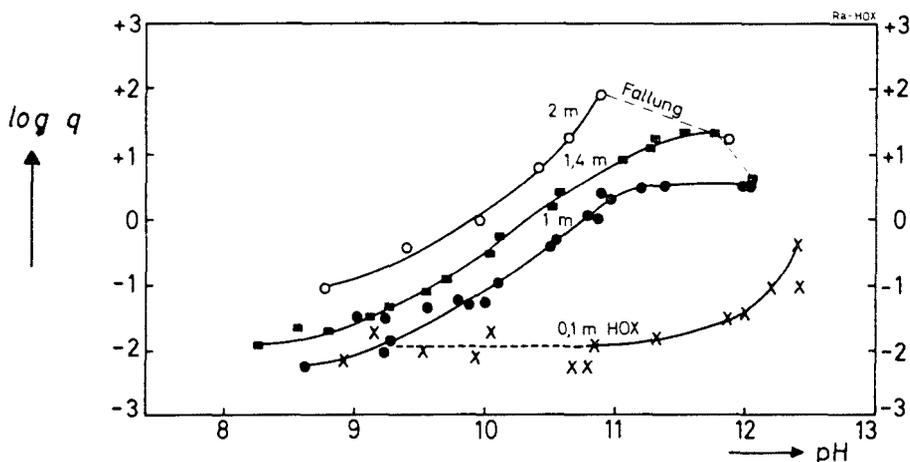


Abbildung 1: Zur Extraktion von Tracermengen Radium mit 0,1 m, 1 m, 1,4 m und 2 m 8-Hydroxychinolin/ CHCl_3 .

Die Verteilung des Radiums wurde durch Radioaktivitätsmessungen bestimmt, die Oxinationenkonzentrationen L wurden berechnet.

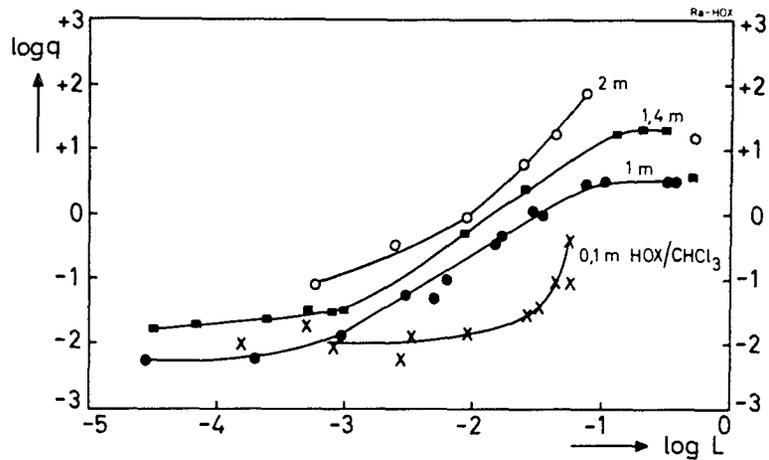


Abbildung 2: Zur Extraktion von Tracermengen Radium mit 0,1 m, 1 m, 1,4 m und 2 m 8-Hydroxychinolin/ CHCl_3

Die Ionenstärke in der wässrigen Phase betrug 0,1 n NaClO_4 , sofern die im Verlaufe der Extraktion auftretenden pH-Änderungen (Abbildung 3) keine Steigerung der Ionenstärke notwendig machten, um zu $\text{pH} > 13$ zu gelangen. Zur Gleichgewichtseinstellung genügte ein Schütteln von Hand über 45 Minuten; die Verwendung von Hexon (Methylisobutylketon) als Lösungsmittel anstelle von Chloroform ergab keine Änderung der Extraktion oder der pH-Verschiebungen in deren Verlaufe. Die 50 %ige Extraktion mit 1 m HOX/CHCl_3 erfolgt bei $\text{pH} = 10,76$.

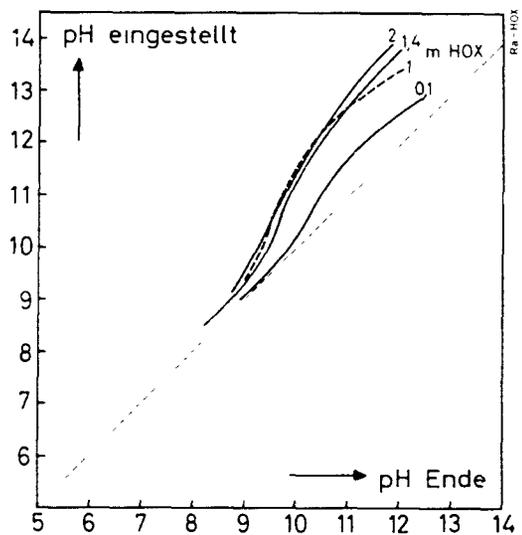


Abbildung 3: pH-Verschiebungen im Verlaufe der Ra-Extraktion mit Oxin

Ähnlich, wie es Dyrssen (9) beim Strontium feststellte, erhält man auch bei der Extraktion des Radiums mit 8-Hydroxychinolin verschiedenartige Kurven für die einzelnen Oxinkonzentrationen. Die Extraktion ist mit 0,1 m HOX sehr gering und läßt sich durch Erhöhung der Oxinkonzentration verbessern. Die Gleichgewichtseinstellung wird bei sehr hohen Oxinkonzentrationen und hohen pH-Werten durch die Bildung gelbgrüner Niederschläge von Natriumoxinat verhindert; diese treten bei 1,4 m HOX oberhalb pH = 11,8 und bei 2 m HOX ab pH = 10,9 auf (Abbildung 1).

Zur Ermittlung der Stöchiometrie der extrahierten Radiumverbindung soll ein Weg eingeschlagen werden analog dem, den Dyrssen bei der Strontiumextraktion beschritt:

Wird der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten q gegen den Logarithmus der Oxinkonzentration in der organischen Phase nach der Gleichgewichtseinstellung aufgetragen, so ergeben die Versuche mit mehreren Oxinkonzentrationen vor der Extraktion und konstanter Oxinationenkonzentration eine Gerade mit der Steigung 4 (Abbildung 4). Daraus kann geschlossen werden, daß es sich bei der extrahierten Radiumverbindung um $\text{Ra}(\text{OX})_2 \cdot 4\text{HOX}$ handelt.

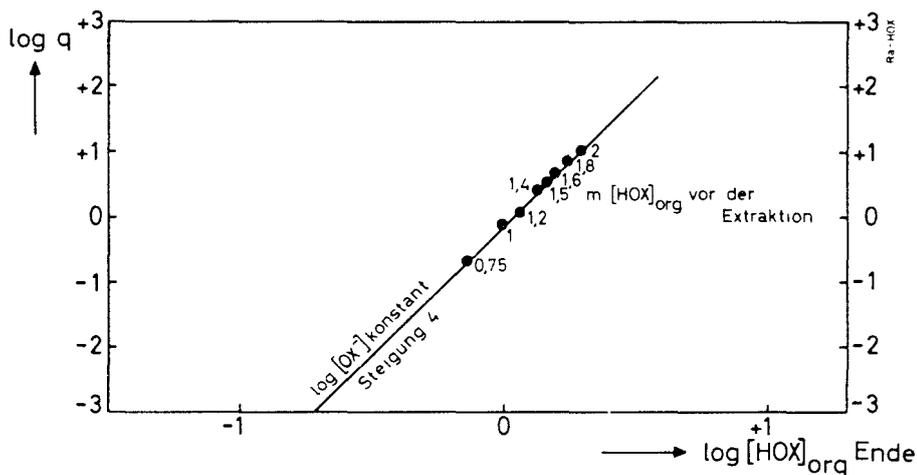
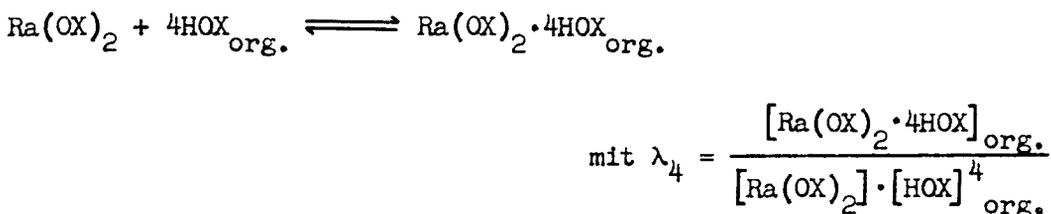
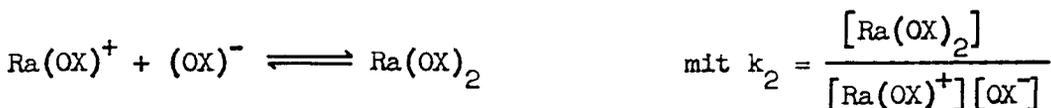


Abbildung 4: Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten q von der Oxinkonzentration in der organischen Phase nach der Extraktion bei konstanter Oxinationenkonzentration L

Wenn dieser Komplex extrahiert wird, sollten sich die einzelnen Kurven für die verschiedenen Oxinkonzentrationen in einer Kurve vereinigen, in der $\log q - 4 \log [\text{HOX}]_{\text{org}}$ gegen $\log [\text{OX}^-]$ aufgetragen ist.

Aus folgenden Gleichgewichten wird dies abgeleitet:



Bei der Voraussetzung, daß nur $\text{Ra}(\text{OX})_2 \cdot 4\text{HOX}$ extrahierbar ist, gilt der Verteilungskoeffizient

$$q = \frac{[\text{Ra}(\text{OX})_2 \cdot 4\text{HOX}]_{\text{org.}}}{[\text{Ra}^{2+}] + [\text{Ra}(\text{OX})^+] + [\text{Ra}(\text{OX})_2]}$$

(im Nenner stehen alle Spezies des Ra in der wässrigen Phase)

$$q = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot \lambda_4 \cdot [\text{OX}^-]^2 \cdot [\text{HOX}]_{\text{org.}}^4}{1 + k_1 \cdot [\text{OX}^-] + k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{OX}^-]^2}$$

$$\log q - 4 \log [\text{HOX}]_{\text{org.}} = \log k_1 \cdot k_2 \cdot \lambda_4 + 2 \cdot \log [\text{OX}^-] -$$

$$- \log (1 + k_1 \cdot [\text{OX}^-] + k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{OX}^-]^2)$$

Diese Gleichung erklärt gleichzeitig die Art der Auftragung in Abbildung 4. Für extrahierbare Verbindungen, die weniger Oxin-Moleküle angelagert haben, entstehen analoge Gleichungen mit anderen Ordinaten; alle Kurven sollten im Grenzfall die Steigung 2 aufweisen.

In den Abbildungen 5 bis 8 sind die Versuchsergebnisse der Radiumextraktionen unter der Annahme verschieden zusammengesetzter Verbindungen dargestellt. Die Diagramme für die Verbindungen $\text{Ra}(\text{OX})_2 \cdot 3\text{HOX}$ und $\text{Ra}(\text{OX})_2 \cdot 4\text{HOX}$ sind sich in der

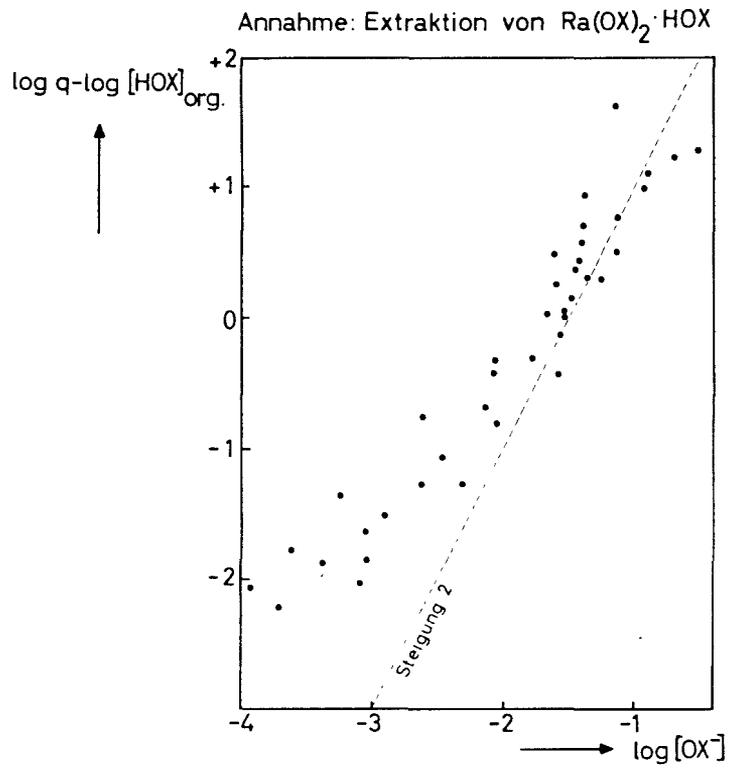


Abbildung 5

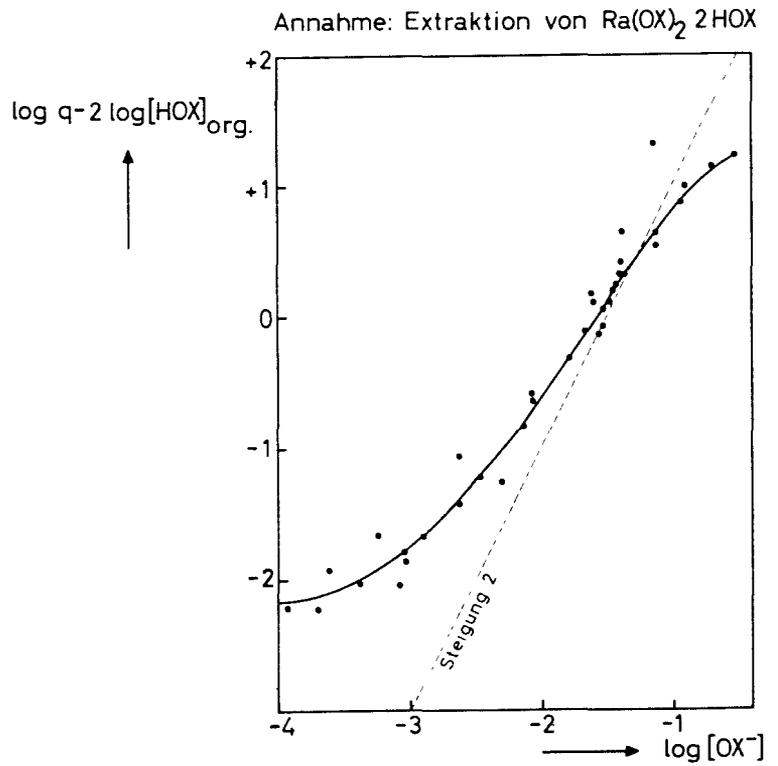


Abbildung 6

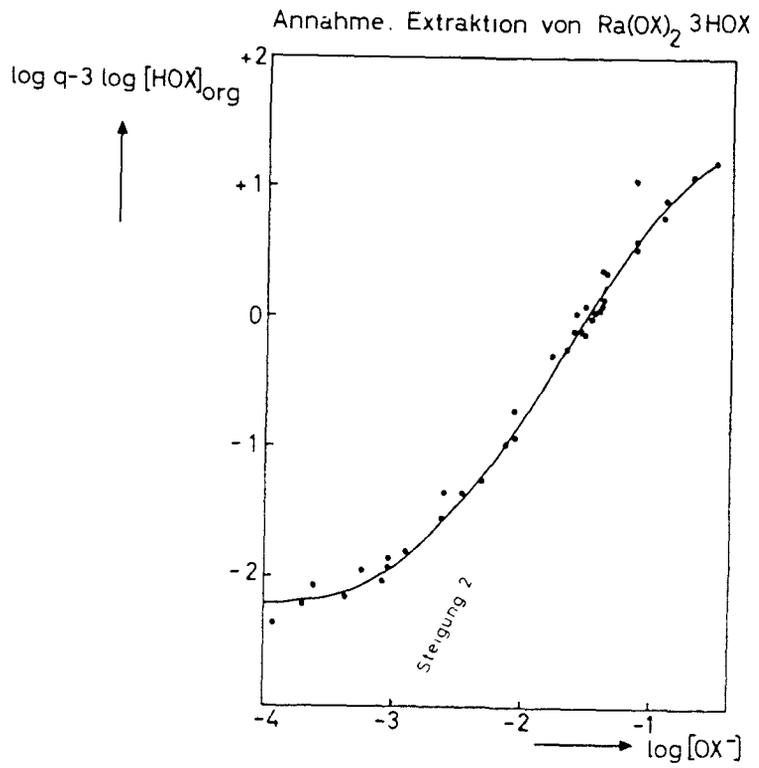
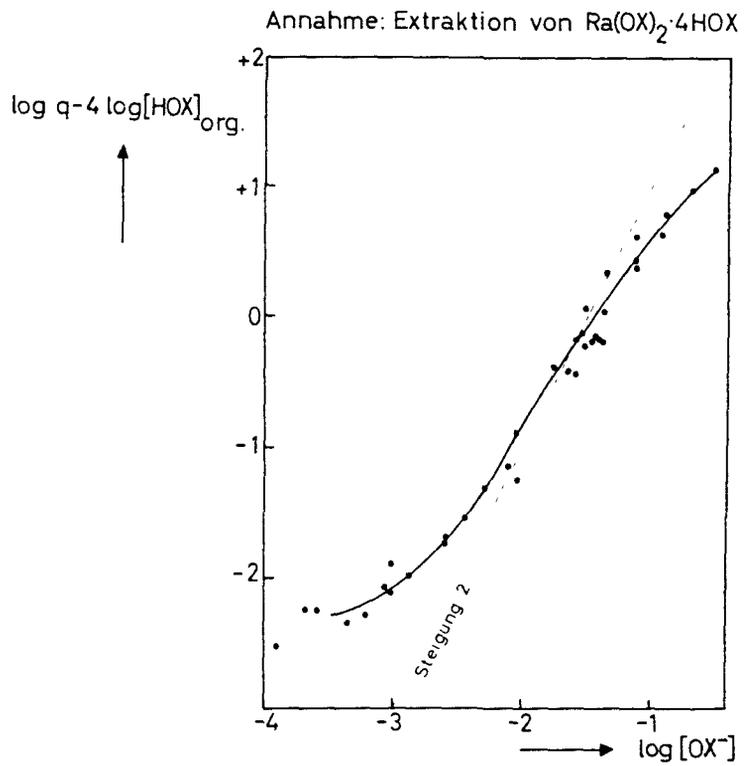


Abbildung 7



Abbildungen 5 bis 8: Zur Ermittlung der Stöchiometrie des extrahierten Ra(II)-Oxinats

Streuung der Punkte und in der Annäherung an die Steigung 2 so ähnlich, daß es sich nicht eindeutig klären läßt, welche Zusammensetzung der extrahierte Radiumkomplex aufweist. Wie die vorangegangenen Ausführungen (Abbildung 4) schließen lassen, ist die Bildung von $\text{Ra}(\text{OX})_2 \cdot 4\text{HOX}$ sehr wahrscheinlich. Eine derart hohe Koordination beim Radium muß zumindest überraschen, sie findet eine Stütze im Auftreten immer höher koordinierter Oxinkomplexe mit Zunahme der Ionenradien (Tabelle 2) innerhalb der Erdalkaligruppe.

Tabelle 2: Ionenradien der Erdalkalitionen (10)

Be^{2+}	0,35 Å
Mg^{2+}	0,66 Å
Ca^{2+}	0,99 Å
Sr^{2+}	1,12 Å
Ba^{2+}	1,34 Å
Ra^{2+}	1,43 Å

2.2.3. Die Extraktion des Radiums mit Oxin in Gegenwart von n-Butylamin

Umland (8) erreichte bei der Extraktion der leichten Erdalkalien mit Oxin eine geringfügige Verbesserung der Extraktion durch Zusatz von Butylamin, wobei Verbindungen extrahiert wurden, deren Stabilität in der Gruppe der Erdalkali mit zunehmender Ordnungszahl des Metalls abnimmt (1).

Bei der Extraktion von Radium mit 8-Hydroxychinolin in Gegenwart von n-Butylamin (abgekürzt BA) gleicher Konzentration in Chloroform ergaben sich für die Konzentrationen 0,1 m und 1 m die in Abbildung 9 dargestellten Extraktionskurven; zum Vergleich sind die Extraktionskurven ohne Zusatz von Butylamin mit eingezeichnet. Unterhalb von $\text{pH} = 12$ begünstigt das Amin in 0,1 molarer Lösung die Ra-Extraktion mit Oxin, was auf die Bildung einer Butylammonium-(8-hydroxychinolato)-verbindung schließen läßt, welche in stärker alkalischer Lösung nicht mehr stabil ist. In 1 molarer Lösung verschlechtert das Amin die Ra-Extraktion; das Auftreten gelbgrüner Niederschläge an der Phasengrenze zeigt, daß das Amin durch Bildung von Butylammoniumoxinat mit der Bildung von Natriumoxinat konkurriert und die zur Radiumextraktion zur Verfügung stehende Oxinmenge vermindert.

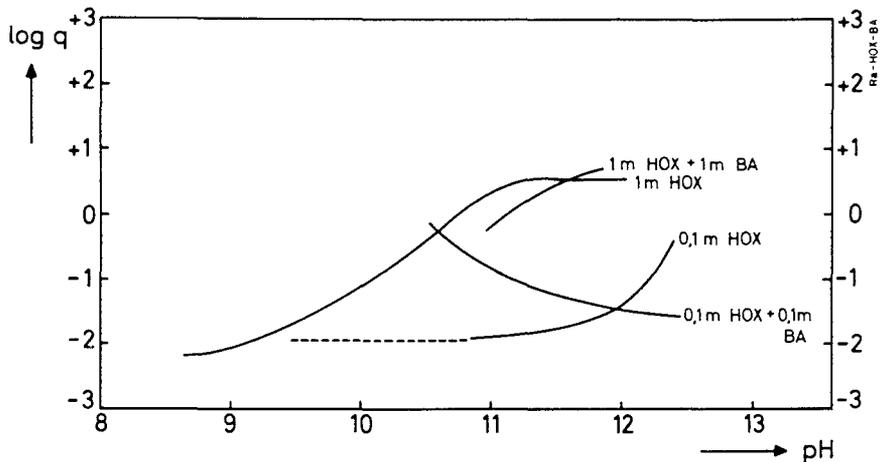


Abbildung 9: Die Extraktion von Tracermengen Ra mit 0,1 m und 1 m 8-Hydroxychinolin/ CHCl_3 mit und ohne Zusatz gleicher molarer Mengen von n-Butylamin (BA)

Trotz weitgehender Variation der Azidität bzw. Alkalität der wässrigen Phasen vor der Extraktion mit Oxin + Butylamin in CHCl_3 drängten sich die pH-Werte nach der Extraktion auf einen kleinen Bereich zusammen (Abbildung 10). Das Extraktionsverhalten läßt sich also nur über einen schmalen pH-Bereich verfolgen.

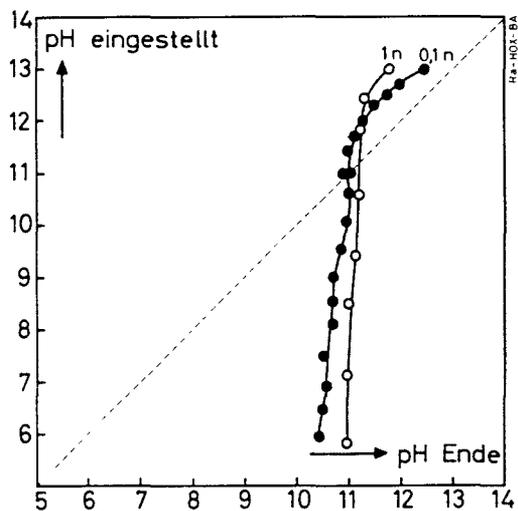


Abbildung 10:

pH-Verschiebungen im Verlauf der Extraktionen von Ra mit 0,1 m Oxin + 0,1 m n-Butylamin und mit 1 m Oxin + 1 m n-Butylamin in CHCl_3

Eine befriedigende Deutung der Ergebnisse im System Ra^{++} -Oxin-Butylamin- $\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$ läßt sich nicht geben.

2.3. Das Extraktionsverhalten von dreiwertigem Actinium, Americium und Curium mit 8-Hydroxychinolin und Dihalogenoxinen

Die dem Radium im periodischen System folgenden Elemente können, abgesehen von Th und Pa, dreiwertig auftreten. Bei Uran, Neptunium und Plutonium ist diese Wertigkeit aber wegen der leichten Oxydierbarkeit - besonders bei pH-Werten > 3 - nur schwierig zu untersuchen. Für die Elemente Actinium, Americium, Curium und die höheren Transurane ist die Wertigkeit 3 in wässriger Lösung die stabilste. Die Komplexbildung von dreiwertigem Plutonium und Americium mit Oxin und einigen seiner Derivate wurde schon im Tracermaßstab und präparativ untersucht (3)(28) und mit der homologen Lanthanidenelemente verglichen. Die Chelate sind stabiler als die der entsprechenden Lanthaniden, die Stabilität steigt mit der Ordnungszahl, da die Ionenradien in dieser Reihenfolge abnehmen.

2.3.1. Die Extraktion des Ac(III) mit 8-Hydroxychinolin

Das Extraktionsverhalten des Actiniums ist bisher nur mit Thenoyltrifluoracetone (TTA) untersucht worden (11). Dabei zeigte sich, daß es mit 0,25 m TTA oberhalb pH = 5,5 quantitativ extrahiert wird, eine 50 %ige Extraktion erfolgt bei pH = 4,6.

Da man die Extraktionsversuche mit Ac-227 wegen der Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts erst mehrere Monate nach der Versuchsdurchführung auswerten kann, muß man einen Anhaltspunkt für den ungefähren Extraktionsbereich suchen. Nach Umland nimmt die Löslichkeit der Oxinate der 3. Nebengruppe in CHCl_3 von $\text{Al}(\text{OX})_3$, $\text{Sc}(\text{OX})_3$ über $\text{Y}(\text{OX})_3$ zu $\text{La}(\text{OX})_3$ stark ab (1). Auf die Gefahr der Hydrolyse der Me(III)-Ionen wird ausdrücklich hingewiesen, diese ist wahrscheinlich auch die Ursache für eine Niederschlagsbildung an der Phasengrenzfläche bei den Extraktionen von Zn und Zr. Durch Vergleich der bekannten Extraktionskurven von Sc, Y und La (2)(4)(12) kann geschlossen werden, daß die Extraktion des Actiniums erst bei etwas höheren pH-Werten und Anionenkonzentrationen erfolgt als bei La (50 %ige Extraktion des La^{3+} mit 0,1 m Oxin bei pH = 6,46).

Die Extraktion des Ac erfolgte mit 0,1 m 8-Hydroxychinolin in CHCl_3 und einer wässrigen Phase von etwa $5 \cdot 10^{-11}$ m Ac-227, 10^{-3} m HOX und der Ionenstärke $\mu = 0,1$ n $(\text{NH}_4, \text{H})\text{ClO}_4$ (Abbildung 11).

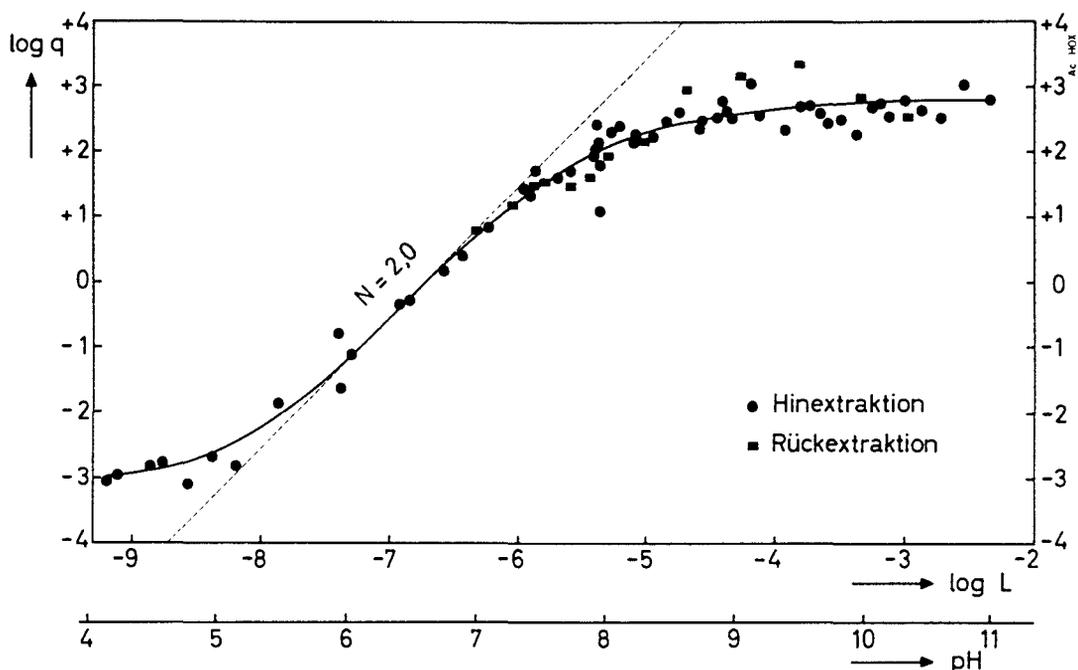


Abbildung 11: Die Extraktion von Tracermengen Ac mit 0,1 m 8-Hydroxyquinolin/ CHCl_3

Aus der Steigung $N = 2$ der Extraktionskurve ist ersichtlich, daß das Ac nicht ähnlich dem La als $\text{Ac}(\text{OX})_3$, sondern nur mit 2 Oxinationen als $\text{AcY}(\text{OX})_2$ extrahiert wird, wobei Y ein ClO_4^- -Ion oder wahrscheinlicher ein OH^- -Ion durch partielle Hydrolyse ist. Eine 50 %ige Extraktion erfolgt, wie in etwa vermutet wurde, bei $\text{pH} = 6,62$.

Ein Versuch der Extraktion des Ac bei gleichzeitig anwesendem La-Träger ($3 \cdot 10^{-4}$ m La^{3+}) zeigte eine starke Verschlechterung der Ac-Extraktion und oberhalb $\text{pH} = 7,3$ eine Abscheidung gelbgrüner Niederschläge an der Phasengrenze, die eine saubere Trennung der Phasen verhinderten und wahrscheinlich durch die Hydrolyse des Träger-La entstehen. Auch die von Umland (1) erwähnte sehr geringe Löslichkeit und Extrahierbarkeit des La in HOX/CHCl_3 erklärt diese Fällung trotz der geringen Konzentrationen.

Während der Ac-Extraktion verschieben sich die pH-Werte der wässrigen Phasen oberhalb $\text{pH} = 4,5$ praktisch nicht. Rückextraktionsversuche ergaben Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Hinextraktion.

2.3.2. Die Extraktion des Cm(III) mit 8-Hydroxychinolin und 5,7-Dichlor-8-Hydroxychinolin

Die Extraktionskurve für Tracerkonzentrationen an dreiwertigem Cm-244, 0,1 m 8-Hydroxychinolin/ CHCl_3 und die Ionenstärke $\mu = 0,1 \text{ m } (\text{NH}_4, \text{H})\text{ClO}_4$ bei 25°C ist in Abbildung 12 gezeigt. Sie ist fast identisch mit der des Am(III), die Eberle (3) angegeben hat, und zeigt ebenfalls eine Steigung $N = 2$, was auf die Extraktion eines Chelates $\text{CmY}(\text{OX})_2$ schließen läßt.

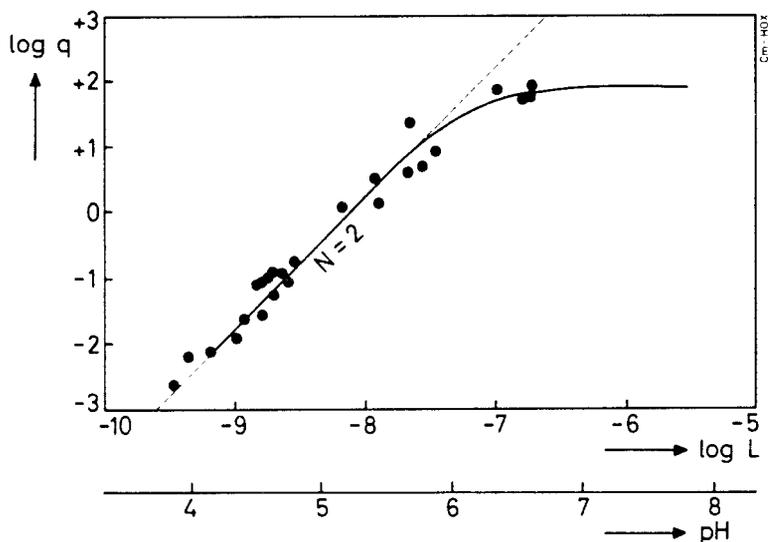


Abbildung 12: Die Extraktion von Tracermengen Cm(III) mit 0,1 m 8-Hydroxychinolin/ CHCl_3

Die große Hydrolysetendenz des Cm dürfte dafür verantwortlich sein, daß dieses Y ein OH^- -Ion ist. Dies zeigt sich auch in einem starken Absinken der Verteilungskoeffizienten q , wenn die wässrige, Cm(III)-haltige Phase einen pH-Wert > 6 vor dem Kontakt mit dem extrahierenden Agens HOX/CHCl_3 hatte. Diese Hydrolyse und die daraus resultierende Abnahme von q wirken sich umso stärker und schneller aus, je höher der pH-Wert der wässrigen Phase ist.

Y im extrahierten Curium-Oxin-Chelat könnte natürlich auch ClO_4^- sein, da nach Fajer bei der Extraktion des Am(III) mit TTA eine Verbindung $\text{AmCl}(\text{TTA})_2$ extrahiert wird (13). Die 50 %ige Extraktion des Cm erfolgt bei $\text{pH} = 5,25$. Eine extraktive Trennung von Am(III)/Cm(III) mit Hilfe von Oxin ist nicht möglich, wohl aber mit Dichloroxin (HDCO), wie sich aus Abbildung 13 ergibt.

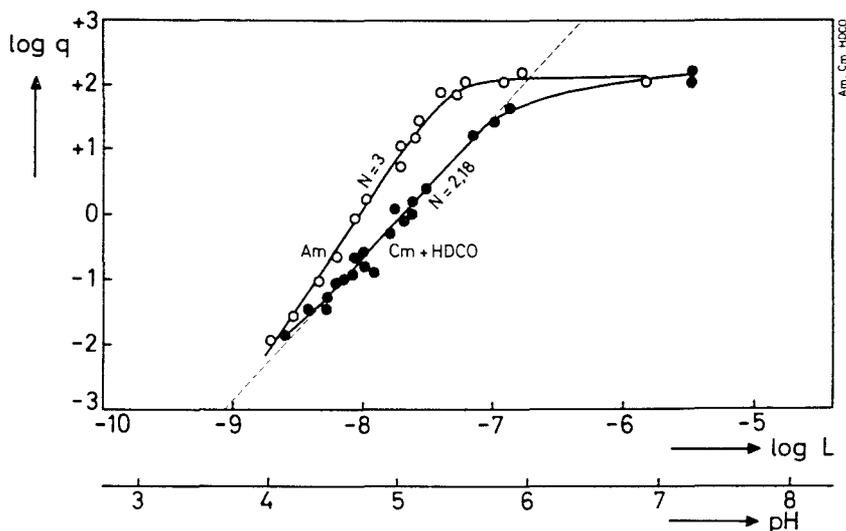


Abbildung 13: Die Extraktion von Tracermengen Cm(III) mit 0,04 m 5,7-Dichlor-8-Hydroxychinolin/CHCl₃, zum Vergleich ist die Kurve für Am(III) nach S.H. Eberle (3) mit eingezeichnet

Darin ist die Extraktion des Cm(III) mit 0,04 m 5,7-Dichlor-8-Hydroxychinolin dargestellt. Wegen der Steigung $N = 2,18$ dürfte die extrahierte Verbindung die durchschnittliche Zusammensetzung $CmY_{0,8}(DCO)_{2,2}$ haben, also weniger hydrolysiert sein als die Oxinverbindung. Americium wird unter gleichen Bedingungen als $Am(DCO)_3$ extrahiert, die von Eberle (3) ermittelte Extraktionskurve ist zum Vergleich in Abbildung 13 mit eingezeichnet. Die 50 %ige Extraktion des Cm erfolgt bei $pH = 5,05$, die des Am bei $pH = 4,71$. Da Am als $Am(DCO)_3$ extrahiert wird, konnte auch seine Summenstabilitätskonstante berechnet werden.

2.3.3. Die Extraktion von Am(III) und Cm(III) mit 5,7-Dibrom-8-Hydroxychinolin

Mit 0,025 m 5,7-Dibrom-8-Hydroxychinolin (HDBO) lassen sich Am(III) und Cm(III) als Komplexe mit ebenfalls einem Fremdanion Y extrahieren, wahrscheinlich als $Am(OH)(DBO)_2$ und $Cm(OH)(DBO)_2$, wie es sich aus den Abbildungen 14 und 15 ergibt. Das Extraktionsverhalten beider Elemente ist sehr ähnlich, die 50 %ige Extraktion des Am erfolgt bei $pH = 5,05$,

die des Cm bei $\text{pH} = 5,09$; die Asymptote der maximalen Extraktion liegt beim Am mit $\log q = 2,28$ etwas niedriger als beim Cm mit $\log q \approx 2,4$.

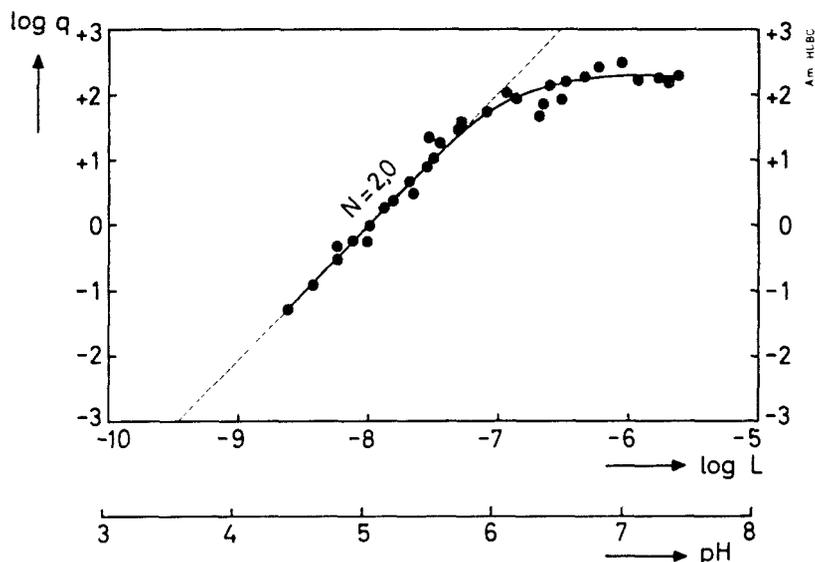


Abbildung 14: Die Extraktion von Tracermengen Am(III) mit 0,025 m 5,7-Dibrom-8-Hydroxychinolin/ CHCl_3

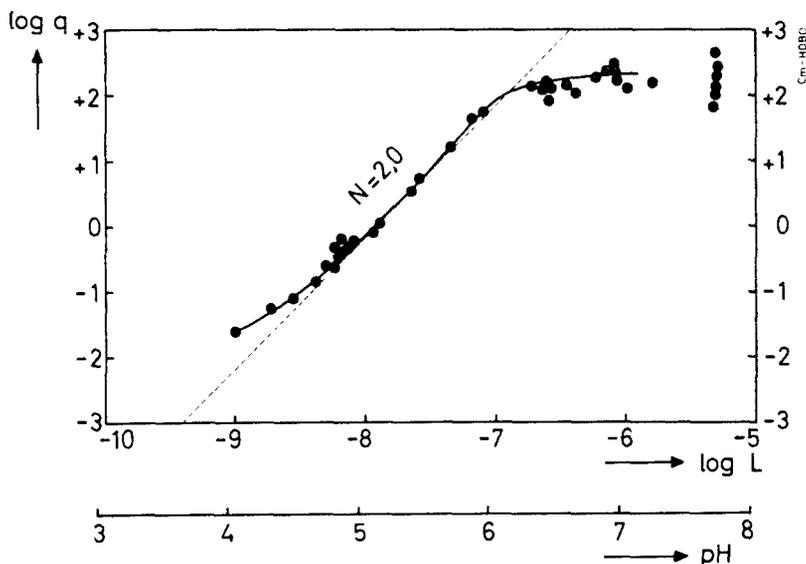


Abbildung 15: Die Extraktion von Tracermengen Cm(III) mit 0,025 m 5,7-Dibrom-8-Hydroxychinolin/ CHCl_3

Die Hydrolysegeschwindigkeit des Cm ist größer als die des Am; um eine einigermaßen reproduzierbare Extraktionskurve erhalten zu können, muß man die Zeitspanne zwischen der Einstellung der wässrigen, Am(III) bzw. Cm(III)

enthaltenden Phase auf $\text{pH} > 4$ und dem Extraktionsbeginn mit der HDBO-haltigen CHCl_3 -Phase möglichst kurz halten. Besonders oberhalb $\text{pH} = 6$ macht sich diese Hydrolysetendenz in einer Abnahme der Verteilungskoeffizienten q bemerkbar. In Abbildung 15 ist ein solches zeitliches Absinken des q von $\log q = 2,64$ nach 1 min Wartezeit auf $\log q = 1,83$ nach 50 min Wartezeit ($\text{pH} = 7,75$) in der Anhäufung von Punkten zu erkennen. Für die Wartezeit Null läßt sich $\log q = 2,76$ extrapolieren.

2.4. Das Extraktionsverhalten des Protactiniums

Das Extraktionsverhalten des fünfwertigen Protactiniums wurde bisher mit Phosphorsäureestern, Aminen, Alkoholen, Ketonen und zahlreichen Chelatbildnern eingehend untersucht (14), seltener das des vierwertigen Protactiniums, welches sich aber auch extrahieren läßt, z.B. mit TTA aus saurer Lösung bei Gegenwart von Cr^{2+} -Ionen (15); die leichte Oxydierbarkeit des Pa(IV) erschwert solche Experimente allerdings erheblich. Die Extraktion des Pa(V) mit den Chelatbildnern Salizylsäure, Phenylarsonsäure, Cupferron, Acetylaceton (16) und TTA (17) erfolgt stets aus stark salzsaurer Lösung; die 50 %ige Extraktion mit 0,2 m TTA liegt bei $\text{pH} = -0,73$ (18). Mit 8-Hydroxychinolin/Amylalkohol wurden aus gesättigter $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung 67 % des Pa extrahiert (16). Detailliertere Untersuchungen über die Extraktion des Pa(V) mit Oxin wurden bisher jedoch nicht durchgeführt. Von seinen Homologen ist nur bekannt (19), daß Niob im pH -Bereich 2,8 - 10,5, Tantal jedoch nicht mit Oxin extrahierbar ist (1).

2.4.1. Die Extraktion des Pa(V) mit 8-Hydroxychinolin

Bei Untersuchungen über die Extraktion einer wässrigen Phase von Pa(V) , die zum Binden von Spuren F^- Al(III) -Ionen enthält, mit einer organischen Phase von 0,1 m 8-Hydroxychinolin in CHCl_3 bei Variation des pH -wertes erhält man keine brauchbare Extraktionskurve. Die Ergebnisse streuen zu stark und sind nicht reproduzierbar. Dies dürfte auf eine unkontrollierbare Hydrolyse und Kolloidbildung des Protactiniums in der wässrigen Phase zurückzuführen sein. Ein beachtlicher Teil des Pa ist auch dann aus der wässrigen Phase nicht extrahierbar, wenn das zunächst als Fluorokomplex vorliegende Pa zuerst mit dem Oxin in Kontakt gebracht und anschließend

die Al-Lösung zur Maskierung freier und chemisch gebundener Fluoridionen zugegeben wird.

Es ist bei Untersuchungen über das Extraktionsverhalten des Protactiniums daher zweckmäßiger, das Pa bei einem geeigneten pH-Wert zuerst in die organische Phase überzuführen und Teile dieser Pa-haltigen organischen Phase dann auf frische wässrige Phasen von gleichem Volumen und variiertem pH zu verteilen und sie durch Schütteln miteinander ins Gleichgewicht zu setzen (Rückextraktion). Man erhält so eine gut reproduzierbare Extraktionskurve, die für 0,1 m 8-Hydroxychinolin in CHCl_3 , $2,8 \cdot 10^{-9}$ m Pa-233 und Ionenstärke $\mu \cong 0,1$ n NaClO_4 bei 25°C in Abbildung 16 wiedergegeben ist. Die 50 %ige Extraktion erfolgt bei $\text{pH} = 1,35$ und $\text{pH} = 11,48$, die nahezu 100 %ige im Bereich von $\text{pH} = 2,15$ bis $\text{pH} = 10,25$.

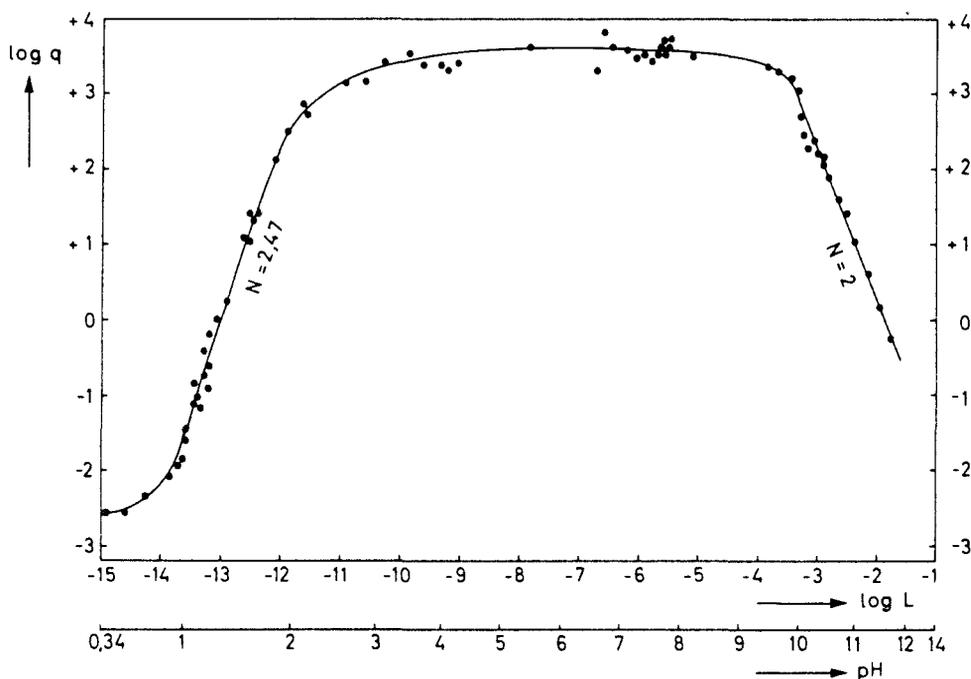


Abbildung 16: Die Extraktion von Tracermengen Pa(V) ($2,8 \cdot 10^{-9}$ m Pa) mit 0,1 m 8-Hydroxychinolin/ CHCl_3 (Rückextraktion)

Die Steigungen $N = \partial \log q / \partial \log L$ erlauben es, über die Stöchiometrie der extrahierten Pa-Verbindungen Aussagen zu machen. Der im sauren Gebiet aufgefundene Wert $N = 2,47$ besagt zunächst nur, daß unter Umständen keine einzelne wohldefinierte Verbindung vorliegt. Eine Mischung zweier Verbindungen sollte sich wegen deren ungleichen Bildungswahrscheinlichkeiten in einem Knick im Kurvenanstieg

ausdrücken. Es läßt sich deshalb nur annehmen, daß es sich bei der extrahierten Spezies, allgemein formuliert, um $H_2 [Pa(OH)_x(OX)_y]$ mit $x + y = 7$ und im Durchschnitt $y = 2,5$ handelt. Bekanntlich ist beim Pa die Koordinationszahl 7 vorherrschend, wie in K_2PaF_7 , $BaPaF_7$, Na_3PaOCl_6 . Oberhalb $pH = 9$ nimmt $\log q$ mit der Steigung 2 ab. Das extrahierte Chelat ist also eine zweibasige Säure, etwa $H_2 [Pa(OH)_{4,5}(OX)_{2,5}]$, deren komplexe Anionen, wie $[Pa(OH)_x(OX)_y]^{2-}$ mit $x + y = 7$ im alkalischen Bereich die wässrige Phase bevorzugen.

Beim Übergang von Tracerkonzentrationen an Pa zu höheren Konzentrationen verschlechtert sich die Oxinextraktion, wie es häufig der Fall ist. Die Form der Rückextraktionskurve und damit ihre Aussagekraft ändern sich prinzipiell nicht. In den Abbildung 17 und 18 sind die Gebiete der Steigungen bei den Rückextraktionen von drei Pa-Konzentrationen ($2,8 \cdot 10^{-9}$ m (Tracer), $1,14 \cdot 10^{-7}$ m und $0,95 \cdot 10^{-5}$ m) mit 0,1 m Oxin/ $CHCl_3$ dargestellt. Die Steigungen sind im Rahmen der versuchsbedingten Schwankungen praktisch gleich, die Abweichung für die mittlere Pa-Konzentration im Gebiet kleiner Oxinationenkonzentrationen L und kleiner pH dürfte von einer verstärkten Hydrolyse herrühren. Für konstante L ist $\log q$ dem Logarithmus der Pa-Konzentration umgekehrt proportional. Wegen des relativ großen Überschusses an Oxin gegenüber dem Pa wirkt sich die Erhöhung der Oxinkonzentration nur in einer geringen Verbesserung der Extraktion aus.

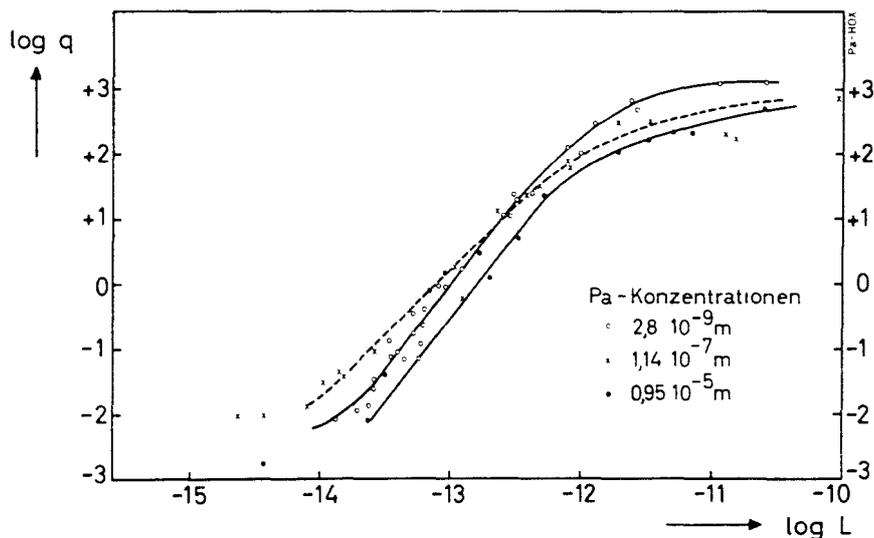


Abbildung 17: Die Extraktion des Pa(V) bei den Pa-Konzentrationen $2,8 \cdot 10^{-9}$ m, $1,14 \cdot 10^{-7}$ m und $0,95 \cdot 10^{-5}$ m mit 0,1 m 8-Hydroxychinolin (Rückextraktion).

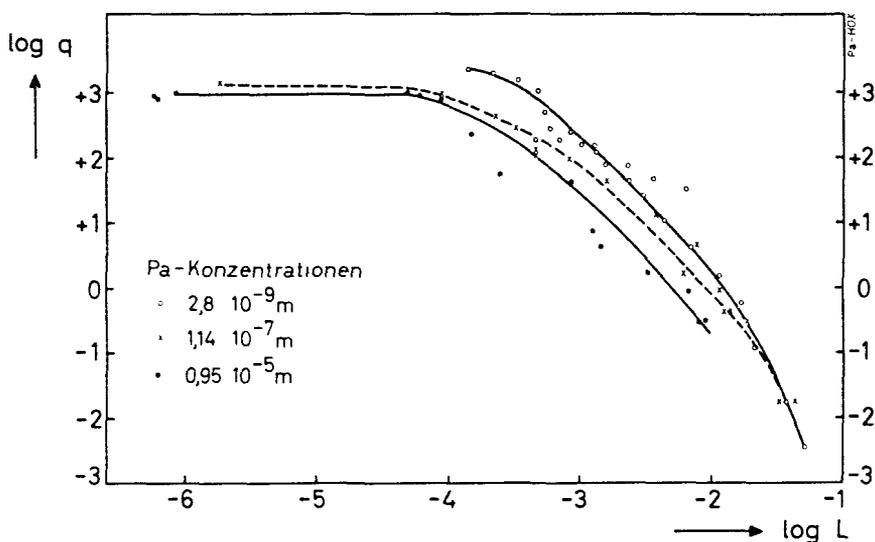


Abbildung 18: Die Extraktion des Pa(V) bei den Pa-Konzentrationen $2,8 \cdot 10^{-9}$ m, $1,14 \cdot 10^{-7}$ m und $0,95 \cdot 10^{-5}$ m mit 0,1 m 8-Hydroxychinolin (Rückextraktion)

2.4.2. Die Extraktion des Pa(V) mit 5,7-Dibrom-8-Hydroxychinolin

Eine andere Form zeigt die Kurve für Rückextraktionen von Tracermengen Pa(V) mit 10^{-3} m HDBO in CHCl_3 (Abbildung 19). Die 50 %ige Extraktion erfolgt bei $\text{pH} = 2,35$ und bei $\text{pH} = 11,6$. Während die Steigung im alkalischen Gebiet wie beim Oxin $N = 2$ beträgt, ist sie im sauren zunächst bis $\text{pH} = 3,5$ $N = 1$ (wahrscheinlich Bildung von $\text{H}_2[\text{Pa}(\text{OH})_6(\text{DBO})]$), um sich dann sprunghaft auf etwa $N = 0,72$ zu vermindern, was auf eine zunehmende Pa-Hydrolyse oder die Bildung polymerer Pa-Spezies hindeutet.

Die durch die geringe Löslichkeit des Dibromoxins in CHCl_3 bedingte niedrigere Komplexbildnerkonzentration gegenüber Oxin dürfte dafür verantwortlich sein, daß hier die Hydrolyse des Pa verstärkt in Erscheinung tritt und daß die extrahierten Spezies ein kleineres Pa: Chelatbildner-Verhältnis besitzen als beim Oxin. Bei Verwendung einer 0,025 m HDBO-Lösung ist die Pa-Extraktion ab $\text{pH} = 0$ gleichmäßig bevorzugt in die organische Phase gerichtet, im alkalischen Gebiet vermindert sie sich in der beschriebenen Weise.

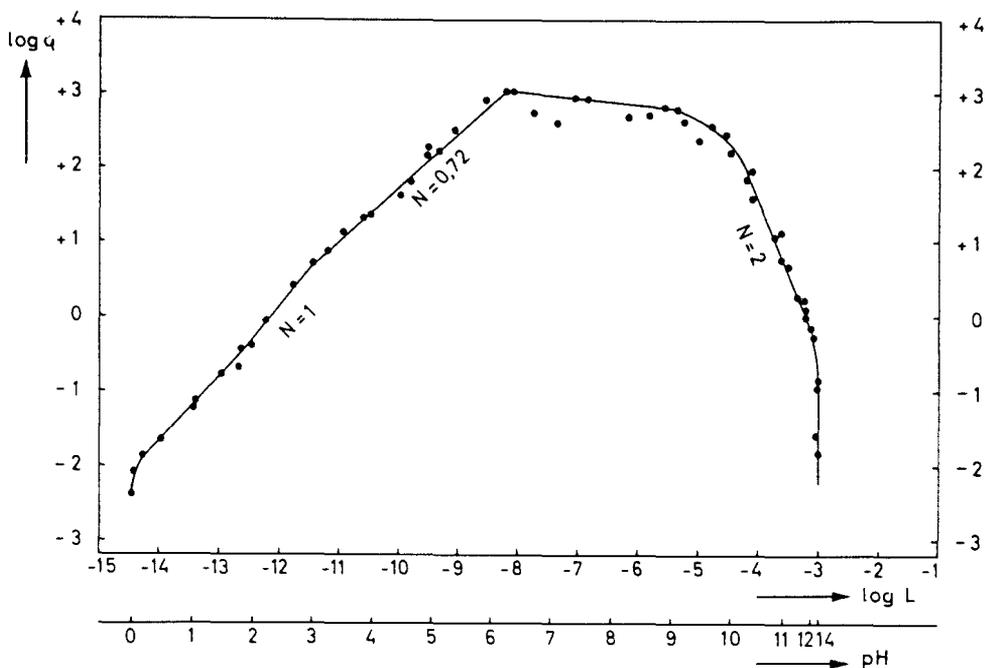


Abbildung 19: Die Extraktion von Tracermengen Pa(V) mit 0,001 m 5,7-Dibrom-8-Hydroxychinolin/CHCl₃ (Rückextraktion)

2.4.3. Literaturangaben zur Zusammensetzung der Pa(V)-Verbindungen in wässrigen Phasen bei Extraktionen

Mit Hilfe von Extraktionsverfahren haben schon mehrere Autoren die Art der extrahierbaren und in der wässrigen Phase vorliegenden Pa-Spezies untersucht. Sheidina und Ilmenkova (20) haben bei TBP-Extraktionen des Pa(V) aus HNO₃-Lösungen verschiedenster Konzentrationen festgestellt, daß in der wässrigen Phase von pH = 0 bis 2 das Ion $[\text{Pa}(\text{OH})_{4,5}]^{0,5+}$, von pH = 2 bis 5 ein stärker hydrolysiertes Ion $[\text{Pa}(\text{OH})_{4,8}]^{0,2+}$ und oberhalb pH = 5 nur Pa(OH)₅ vorzuliegen scheinen. Bei der Elektrophorese wandert Pa zwischen pH = 1 und 6 an Kathode und Anode, bei pH = 7 nur an die Anode, die Bildung von Pa(OH)₅ ist dann vollständig. Ähnliche Ergebnisse ergeben sich aus TTA-Extraktionen (21) und Ionenaustauschversuchen (22) (23). Selbst in Pa-Lösungen unterhalb pH = 1 liegen stets Gemische verschieden hydrolysierter und teilweise mit anderen Anionen verbundener Pa-Ionen vor.

Die bei den Pa-Extraktionen mit Oxin und Dibromoxin aufgefundene Tendenz des Pa zur Bildung weitgehend hydrolysierter und eventuell polymerisierter

Komplexverbindungen in saurer Lösung bestätigt die Angaben der russischen Autoren (20)(22). Sie ist nicht mit den Ergebnissen von R. Guillaumont (23) in Übereinstimmung zu bringen, der aus Extraktionen des Pa(V) mit TTA den Schluß zieht, daß sich bei pH = 1 hauptsächlich die partiell hydrolysierten Ionen $\text{Pa}(\text{OH})_3^{2+}$ und $\text{Pa}(\text{OH})_4^+$ in der Lösung befinden und miteinander im Gleichgewicht stehen.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Verwendung von Radionukliden

Die bei den Extraktionsversuchen eingesetzten schweren Elemente sind sämtlich radioaktiv, da sie aber nur in Spurenmengen ("Tracer"-Konzentrationen) verwendet wurden, genügten einfachste Strahlenschutzmaßnahmen, um Kontaminationen und Abschirmmaßnahmen zu vermeiden. Während die Extraktionen im Abzug ausgeführt werden konnten, mußte die Herstellung der aktiven Vorratslösungen durch Verdünnen stark aktiver Stoffe in Glove-Boxen erfolgen. Bei den Extraktionsversuchen wurden, soweit verfügbar, Isotope eingesetzt, die durch Zerfallsart, Strahlungsenergie und Halbwertszeit für solche radiochemische Arbeiten besonders geeignet sind, nämlich Ra-223, Ac-227, Am-241, Cm-244, Pa-231 und Pa-233.

3.2. Darstellung und Reinigung der Ausgangsmaterialien

3.2.1. Die Abtrennung des Ra-223

Das Ra-223 wird aus Ac-227 und seinen Folgeprodukten abgetrennt. Entsprechende Verfahren unter Verwendung rein anorganischer Methoden sind schon sehr früh beschrieben worden (24)(29). Da die Folgeprodukte des Ra-223 viel kurzlebiger sind als Ra-223 und sich mit ihm schnell in das radioaktive Gleichgewicht setzen, muß vor allem auf eine vollständige Abtrennung des Ra-223 von Ac-227 und Th-227 geachtet werden.

Wie sich aus den Abfallkurven ergab, ist eine doppelte Fällung des Actiniums und Thoriums als $\text{Ac}(\text{OH})_3$ bzw. $\text{ThO}_2 \cdot \text{aq}$ mit NH_3 unter Zusatz von Ba als Träger für das Radium und La als Träger für das Ac noch nicht ausreichend. Das folgende Trennverfahren für Tracermengen Ra bewährte sich:

Eine Lösung von etwa 0,1 μg Ac-227 wird mit 3 Tropfen 2 n HCl und Lösungen von 10 mg La, 7,5 mg Ba und 0,0005 Mol ZrOCl_2 versetzt; mit CO_2 -freiem NH_3 wird ausschließlich ein Hydroxydniederschlag ausgefällt. Nach Zentrifugieren wird die überstehende Lösung mit 2 n HCl angesäuert, dann wird nach Zugabe von 3 mg La und 2,5 mg Ba mit NH_3 im Überschuß nochmals ein Hydroxydniederschlag gefällt. Mit 0,5 ml 6 n H_2SO_4 fällt aus der überstehenden Lösung

$(\text{Ba,Ra})\text{SO}_4$ aus. Der abzentrifugierte Sulfat-Niederschlag wird nach Waschen mit H_2O mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung aufgeköcht, um die Erdalkalisulfate in Karbonate überzuführen, und zentrifugiert. Der isolierte Niederschlag von $(\text{Ba,Ra})\text{CO}_3$ wird in 2 n HCl gelöst, von nicht umgesetzten Sulfaten wird abzentrifugiert. Die erhaltene Lösung dient als Vorratslösung für Ra-223, das Träger-Ba ist wegen seiner niedrigen Konzentration ohne Einfluß auf die Extraktionen.

Die Abfallkurve des so abgetrennten Ra-223 wurde über 40 Tage aufgenommen und zeigte sehr gut den Aktivitätsabfall des Ra-223 mit seiner Halbwertszeit von 11,7 Tagen.

3.2.2. Die Reinigung des Ac-227

Um das Ac-227 von seinen Folgeprodukten trägerfrei und ohne Verwendung von später störenden oder schlecht entfernbaren organischen Komplexbildnern abtrennen zu können, wurde folgende Methode ausgearbeitet:

Eine Lösung von 0,2 μg Ac-227, die 6 n salpetersauer war, wurde zweimal durch eine Anionenaustauschersäule (Dowex 1-X8/200-400 mesh, $L = 10$ cm, $\varnothing = 0,5$ cm) laufen gelassen, um Th-227 zu entfernen. Aus dem Eluat wurde die Salpetersäure durch Eindampfen entfernt, der Rückstand wurde mit wenig 2 n HCl aufgenommen. Nach Zugabe von 2,5 mg Bi und 2,5 mg Pb als Träger und etwas Entspannungsmittel wurde mit H_2S ein Niederschlag erzeugt und zentrifugiert. Zur Entfernung des H_2S wurde die verbleibende Lösung eingedampft, der Rückstand mit konz. HCl/Äther aufgenommen und nach Zugabe von BaCl_2 -Lösung (25 mg Ba) $(\text{Ba,Ra})\text{Cl}_2$ ausgefällt. Die Restlösung enthielt das von den Folgeprodukten gereinigte Ac-227; es wurde durch Eindampfen von HCl befreit und diente nach Aufnehmen mit 0,1 n HClO_4 als Ac-Vorratslösung.

3.2.3. Die Darstellung der Lösungen von Am-241 und Cm-244

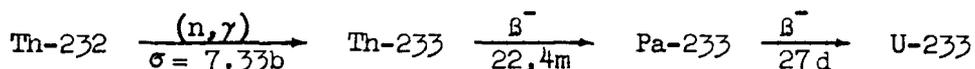
Am-241 und Cm-244 waren von der USAEC als AmO_2 und CmO_2 geliefert worden. Zur Entfernung eventuell komplexbildender organischer Verunreinigungen wurden sie in einer Glove-Box mit HClO_4 abgeraucht und geglüht. Die Dioxide wurden in HClO_4 gelöst; die verdünnten Vorratslösungen enthielten zur Vermeidung der Hydrolyse 1 n HClO_4 .

3.2.4. Die Isolierung von Pa-231 aus einer fluoridhaltigen Lösung

Das zur Verfügung stehende Pa-231 befand sich in einer mit HF gesättigten Inertsalzlösung und mußte vom Fluoridüberschuß befreit werden, um weitergehende Umsetzungen zu ermöglichen. Unter Zusatz von AlCl_3 und Borax (zum Binden des Fluorids) ließ sich das Pa aus konz. HCl in Diisobutylketon extrahieren und so von der Masse der übrigen Salze trennen. Durch die Reextraktion mit 2 n HCl + 0,03 n HF wurde das Pa in eine wässrige Phase mit definiertem Fluoridgehalt übergeführt. Aus dieser Lösung wurde das Pa unter Zusatz von konz. HCl und AlCl_3 auf eine Anionenaustauschersäule von Dowex 1-X2, 50-100 mesh fixiert, mitgeschleppte Verunreinigungen wurden mit konz. HCl ausgewaschen (25). Das Pa-Eluat in 6 n HCl + 0,1 n HF diente als Vorratslösung für Pa-231, dessen Konzentration aus der α -Aktivität berechnet und dessen radiochemische Reinheit α -spektroskopisch bewiesen wurde.

3.2.5. Die Herstellung und Abtrennung von Pa-233

Der β^- -Strahler Pa-233 wird durch Reaktorbestrahlung von Th-232 hergestellt:



Aus einer Thoriumsalzlösung, die durch Aufschließen von ThO_2 mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ oder durch Lösen von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ erhältlich ist, wird mit NH_3 $\text{ThO}_2 \cdot \text{aq}$ gefällt und bei 100°C getrocknet. Man erhält so ein Oxyd, das sich nach der Bestrahlung in verdünnten Säuren leicht auflösen läßt. Es wird unter Vakuum in eine Quarz-Ampulle eingeschmolzen und so in den Reaktor gegeben. Die aus dem ThO_2 entstehenden Aktivitäten lassen sich aus dem Neutronenfluß und der Bestrahlungsdauer mit Hilfe der Neutronenaktivierungstabellen von F. Baumgärtner (26) leicht berechnen.

Einen Tag nach Bestrahlungsende ist Th-233 zerfallen, die Substanz kann nun aufgearbeitet werden:

Die Ampulle mit ca. 20 mg ThO_2 wird in eine Kunststoffflasche gegeben, in der sich 20 ml konz. HCl befinden, und darin zerschlagen. Das ThO_2 löst

sich ohne Erwärmen. Die erhaltene Lösung wird durch eine Anionenaustauscher-Säule gegeben, wobei Pa-233 und U-233 absorbiert werden, Th-232 und die meisten Spaltprodukte laufen durch. Man verwendet eine Säule aus Kunststoffschlauch, der bei 9 mm Querschnitt etwa 15 cm hoch z.B. mit Dowex 1-X8, 50-100 mesh gefüllt ist. Glas muß vermieden werden, da 6 n HCl + 0,1 n HF als Elutionsmittel für Pa-233 dient. Das Pa wird innerhalb der ersten 10-20 ml eluiert, das eventuell entstandene Spaltprodukt Nb würde erst nach ca. 50 ml erscheinen; Uran bleibt auf der Säule.

3.2.6. Die Komplexbildner

Das verwendete Oxin und Dibromoxin waren p.a.-Substanzen der Firmen Merck und Fluka, sie wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Dagegen mußte das Dichloroxin der Firma C. Roth zweimal aus einem Dioxan-Wasser-Gemisch umkristallisiert werden. Das Lösungsmittel CHCl_3 war p.a.-Qualität, da es aber zur Stabilisierung Alkohol enthält, mußte dieser durch dreimaliges Ausschütteln mit Wasser vor dem Lösen der Chelatbildner entfernt werden.

3.3. Allgemeine Arbeitsweise

Die Extraktionsversuche wurden in 50 ml-Fläschchen aus Polyäthylen durchgeführt, in die je 10 ml der CHCl_3 -Phase mit den Chelatbildnern und der aktiven wässrigen Phase von eingestelltem pH-Wert gegeben wurden. Jeweils 9 Flaschen mit dem Phasengemisch wurden gemeinsam dreimal 15 Minuten von Hand geschüttelt und dazwischen und danach jeweils 15 Minuten im Wasserbadthermostaten ($25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$) auf $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ gebracht. Nach Phasentrennung durch kurzes Zentrifugieren wurden aus beiden Phasen Proben zur radiometrischen Bestimmung der Verteilungskoeffizienten genommen und im Rest der wässrigen Phase der pH-Wert ("Ende") bestimmt. Die dabei verwendeten Pipetten wurden mit den jeweiligen Lösungen zweimal vorgespült, um mögliche Fehler durch Absorption der Spuren Mengen am Glas zu vermeiden.

3.4. pH-Messungen

Zu den pH-Messungen diente ein Knick-pH-Meter mit einer Glas-Kalomel-elektrodenkette (Einstabmeßkette der Firma Schott u.G.), das mit Puffern nach NBS geeicht wurde. Die pH-Messungen der wässrigen Phasen mußten vor und nach der Extraktion erfolgen, da sich die pH-Werte in deren Verlauf verschieben. Solche pH-Verschiebungskurven sind für alle beschriebenen Extraktionen, außer denjenigen mit Dichloroxin und Actinium, wo fast keine Verschiebungen auftraten, in den Abbildungen 3, 10, 20, 21 und 22 dargestellt.

Abbildung 20:

pH-Verschiebungen im Verlaufe der Extraktionen von Cm(III) mit 0,1 m 8-Hydroxychinolin/ CHCl_3

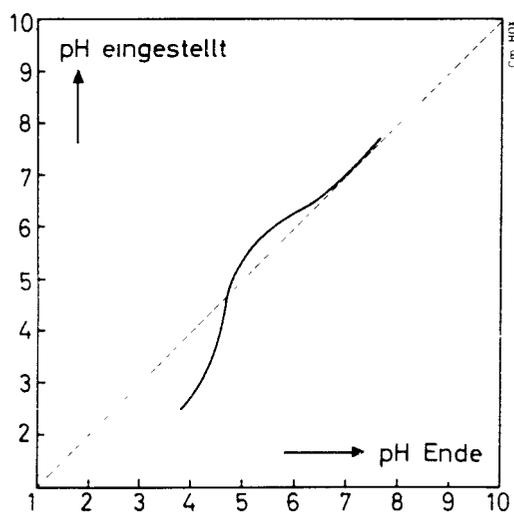
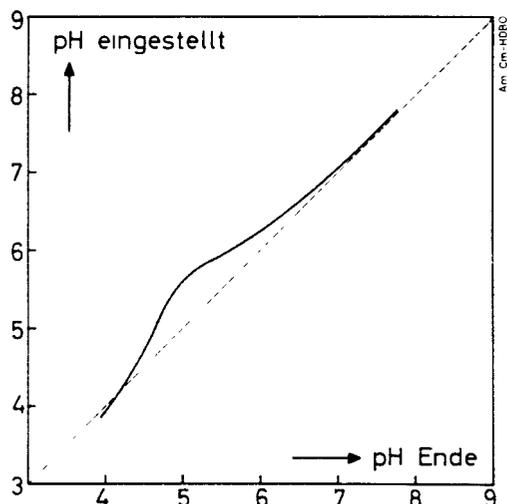


Abbildung 21:

pH-Verschiebungen im Verlaufe der Extraktionen von Am(III) und Cm(III) mit 0,025 m 5,7-Dibrom-8-Hydroxychinolin/ CHCl_3



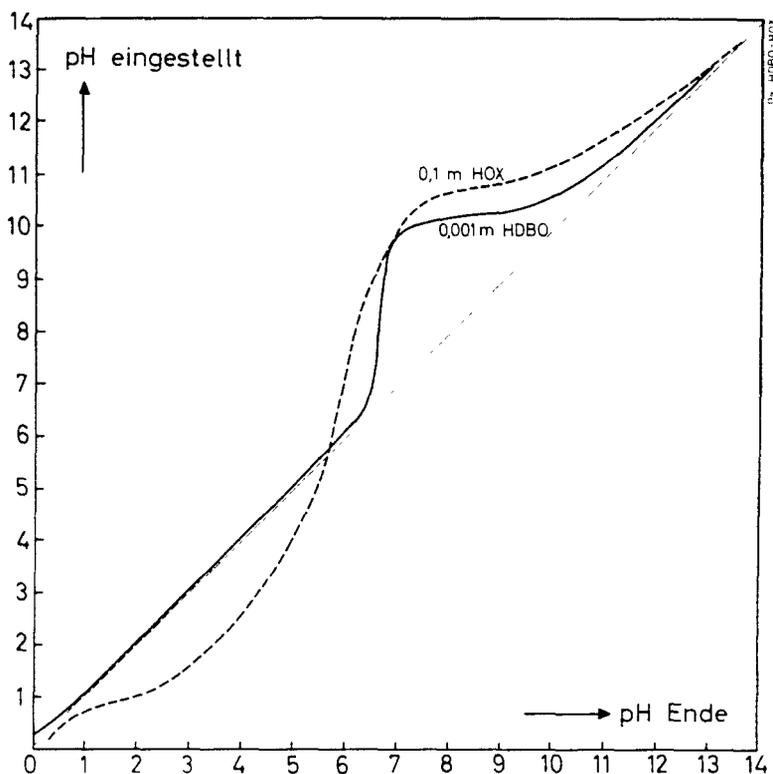


Abbildung 22: pH-Verschiebungen im Verlaufe der Pa(V) - Rückextraktionen

3.5. Radioaktivitätsmessungen

Für α -Messungen stand ein Zählgerät mit Probenwechsler und ZnS-Szintillationsdetektor von Friesecke und Höpfner zur Verfügung. γ -Messungen erfolgten mit NaJ(Tl)-Szintillationsdetektoren und Zählgeräten von Friesecke und Höpfner bei Verwendung von Bohrlochröhrchen bzw. mit einem Zählgerät und automatischen Probenwechsler der Firma ACEC bei Messung der Extraktionsphasen im speziellen Fläschchen aus Kunststoff. Mit Hilfe dieser Meßgeräte wurden auch die Reinheit und die Konzentrationen der verwendeten Aktivitäten überwacht; bei Am-241, Cm-244 und Pa-231 wurden außerdem die α -Spektren als Reinheitskriterium aufgenommen.

3.5.1. Die Messung des Ra-223

Die Verteilung des Ra-223 wurde durch Bestimmung seiner γ -Aktivität und die seiner Folgeprodukte verfolgt; dabei mußte die Einstellung des radioaktiven

Gleichgewichts zwischen Ra und seinen Folgenukliden abgewartet werden, was wegen der Halbwertszeit des Pb-211 (36,1 min) etwa 3 Stunden erfordert. Es wurden jeweils 2 ml der Extraktionsphasen in Reagenzgläser pipettiert und im Bohrloch gemessen.

Die in den Diagrammen angegebenen Verteilungskoeffizienten q für Ra sind nicht auf eine eventuell stärkere γ -Absorption durch CHCl_3 gegenüber H_2O korrigiert worden. Zur Bestimmung dieses Faktors wird die aktive organische Phase normalerweise eingedampft und mit 0,1 n HClO_4 aufgefüllt. Beim Ra ergab sich dabei eine geringfügige Aktivitätsverminderung, die auf dem Verlust des Rn-219 (HWZ 3,9 sec) beruhen kann. Die Absorption im CHCl_3 dürfte wegen der energiereichen γ -Strahlung der Folgeprodukte des Ra kaum eine Rolle spielen.

3.5.2. Die Messung des Ac-227

Das Ac-227 zerfällt mit einer HWZ von 21,7 a durch β^- -Zerfall (98,8 %) und α -Zerfall (1,2 %). Die geringe β_{max}^- -Energie von 45 keV und γ -Energien von 0,013-0,19 MeV und der geringe Anteil des α -Zerfalls erschweren die Direktmessung der Ac-Aktivität. Offene Präparate mit ausreichend dünner Oberflächenbelegung sind aus den Extraktionslösungen nur schwierig herzustellen und verursachen Fehler und Kontaminationen durch das entweichende Folgeprodukt Rn-219.

F. Hagemann (11) verwendete bei seinen TTA-Extraktionen des Ac-227 die α -Messung der Folgeprodukte des Ac-227 nach 5-6 Monaten und ließ die Kontamination der Geräte jeweils abklingen. M.J. Cabell (27) machte Absolutmessungen des Ac-227 durch Bestimmung des Anwachsens der α -Aktivität einer anfangs reinen Probe.

Bei Extraktionsversuchen sind γ -Messungen am bequemsten. Unter den Folgeprodukten des Ac-227 emittieren Ra-223 und ganz besonders Pb-211 starke γ -Quanten. Abgesehen von Th-227 (18,2d) hat Ra-223 mit 11,6d die längste HWZ in der Reihe der stark γ -aktiven Folgeprodukte des Ac-227 und ist deren Mutter, so daß alle gut meßbaren Ra-Töchter mit ihm im radioaktiven Gleichgewicht stehen.

Aus der γ -Aktivität des Ra-223 und der ihm folgenden Nuklide kann also auf die Aktivität des Ac-227 zurückgeschlossen und Proportionalität erwartet werden,

wenn sich das radioaktive Gleichgewicht zwischen Ac-227 und Ra-223 eingestellt hat.

Die Berechnung dieses Mutter-Tochter-Enkel-Systems zeigt, daß sich das radioaktive Gleichgewicht zwischen Ra-223, Th-227 und Ac-227 nach 100 Tagen zu 97,6 %, nach 150 Tagen zu 99,2 und nach 200 Tagen zu praktisch 100 % eingestellt hat.

Die Bestimmung des Ac-227 über eine Messung der γ -Aktivität seiner Folgeprodukte kann also frühestens nach 120 Tagen erfolgen.

Durchführung:

Jeweils 2 ml der Extraktionsphasen wurden in verschlossenen Kunststoffflaschen bis zur Aktivitätsbestimmung mindestens 140 Tage gelagert. Ein Aktivitätsverlust durch Abdiffundieren von Rn-219 (HWZ 3,9 sec) wird durch diese Methode vermieden. Da CHCl_3 durch Kunststoff langsam diffundiert, wurde es vor dem Lagern abgedampft und durch 0,1 n HCl ersetzt.

3.5.3. Die Messung von Am-241 und Cm-244

Bei den Extraktionen von Am-241 und Cm-244 wurden jeweils 0,1 ml der beiden Phasen auf 30 mm-Stahlschälchen getropft, unter einer IR-Lampe getrocknet und dann im elektrischen Spiegelbrenner gegläht. Dabei entstehen rückstandsfreie Präparate für α -Messungen, denn das als Inertsalz vorhandene NH_4ClO_4 zersetzt sich vollkommen.

3.5.4. Die Messung von Pa-233 und Pa-231

Die Verteilung des Pa-233 läßt sich wegen seiner Halbwertszeit von 27 Tagen besonders bei Tracerkonzentrationen durch γ -Messung im Bohrlochkristall verfolgen. Es wird als Leitisotop in Mischung mit Pa-231 verwendet, wenn bei den Pa-Konzentrationen 10^{-7} und 10^{-5} m extrahiert wird. Pa-231 ohne Pa-233-Zusatz zu verwenden wäre zwar möglich, ist jedoch wegen seiner niedrigen spezifischen Aktivität (HWZ = 32500 Jahre) bei γ -Messungen und wegen des Arbeitsaufwands zur Herstellung gewichtsloser Proben für α -Messungen un-

zweckmäßig. Die Gleichartigkeit der Verteilungskoeffizienten für Pa-231 und Pa-233 und damit ihr Vorliegen in gleicher chemischer Form wird durch Vergleich von α - und γ -Messungen kontrolliert. Die γ -Aktivität der organischen Phase muß mit 1,015 multipliziert werden, um die erhöhte γ -Absorption durch CHCl_3 gegenüber der Absorption in der wässrigen Lösung zu kompensieren.

3.6. Zur Praxis der Pa-Rückextraktionen

Die Pa-Lösungen, deren Konzentrationen durch Mischen des gut meßbaren, nur in Tracermengen verwendeten Isotops Pa-233 mit dem für höhere Konzentrationen geeigneteren Isotop Pa-231 eingestellt wurden, enthielten das Pa als Fluorokomplex in überschüssiger HF-Lösung. Zur Aufnahme der Verteilungskurven mußten die Fluorokomplexe zunächst zerstört und das mit Oxin und Dibromoxin extrahierbare Pa von den nicht oder zu langsam extrahierbaren Hydrolyseprodukten und Radiokolloiden des Pa abgetrennt werden. Dies erfolgte durch Extrahieren mit den Chelatbildnern (0,1 m HOX bzw. 0,001 m HDBO) in CHCl_3 bei pH = 6-9 unter Zusatz von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung im Molverhältnis Al:F = 1:1. Das Al^{3+} bindet die F^- -Ionen stärker als das Pa(V), daher werden die Fluoroprotactinatkomplexe zerstört und weiterhin das gesamte Fluorid gebunden. Weil die Pa-Extraktion bei dieser "Hinextraktion" mit der Schüttelzeit zunimmt, wurde jeweils über Nacht maschinell geschüttelt. Die abgetrennte organische Phase wurde dann auf frische inaktive wässrige Phasen von eingestelltem pH und gleichem Volumen (10 ml) verteilt und mit ihnen durch Schütteln von Hand (45 min sind ausreichend) bei 25°C ins Gleichgewicht gebracht (Rückextraktion). Nach Zentrifugieren und Abpipettieren konnten die Pa-Verteilung und die pH-Werte, die sich gegenüber den eingestellten im Verlaufe der Extraktion verschieben (Abbildung 22), ermittelt werden. In der wässrigen Phase wurde eine Ionenstärke $\mu = 0,1 \text{ m } (\text{Na}, \text{NH}_4)\text{ClO}_4$ im pH-Bereich 1-13 eingestellt, außerhalb desselben war notwendigerweise eine etwas höhere Ionenstärke erforderlich.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden das Extraktionsverhalten und die Chelatbildung von Spuren Mengen Ra(II), Ac(III), Am(III), Cm(III) und Pa(V) mit 8-Hydroxychinolin (abgekürzt HOX) und seinen Derivaten 5,7-Dichlor-8-Hydroxychinolin (HDCO) und 5,7-Dibrom-8-Hydroxychinolin (HDBO) untersucht.

Ra(II) ist ein schlechterer Komplexbildner als die leichteren Erdalkalien und erfordert zu seiner Extraktion hohe Oxin- und Oxinationenkonzentrationen. Aus den Extraktionskurven ist zu folgern, daß es als $\text{Ra}(\text{OX})_2 \cdot 4\text{HOX}$ extrahiert wird, jedoch kann die Bildung von $\text{Ra}(\text{OX})_2 \cdot 3\text{HOX}$ nicht vollständig ausgeschlossen werden. Für vier Oxinkonzentrationen wurden die Extraktionskurven ermittelt; die 50 %ige Extraktion mit 1 m HOX/ CHCl_3 erfolgt bei $\text{pH} = 10,76$. Durch Zusatz gleicher molarer Mengen n-Butylamin zum Oxin wird die Extraktion gegenüber der mit Oxin ohne Zusatz in schwach alkalischer Lösung verbessert und in stärker alkalischer Lösung verschlechtert; dabei entstehende n-Butylammonium-(8-hydroxychinolato)-komplexe des Ra sind also noch unbeständiger als die der leichteren Erdalkalien. Dies ist auch wegen der Abnahme der Komplexbildungstendenz mit zunehmendem Atomgewicht innerhalb der Gruppe der Erdalkalien zu erwarten.

Ac(III) und Cm(III) werden mit Oxin aus wässriger Lösung als $\text{AcY}(\text{OX})_2$ und $\text{CmY}(\text{OX})_2$ mit wahrscheinlich $\text{Y} = \text{OH}^-$ extrahiert, wie es vom Am(III) her bekannt ist. Die Extraktionskurve des Cm ist mit der des Am fast identisch. Die 50 %ige Extraktion des Cm mit 0,1 m HOX erfolgt bei $\text{pH} = 5,25$, die des Ac bei $\text{pH} = 6,62$, denn die Komplexstabilität nimmt in der Actinidengruppe mit der Ordnungszahl zu. Die stärkere Neigung der Actiniden zur Hydrolyse, verglichen mit den Lanthaniden, macht sich darin bemerkbar, daß Cm mit HDCO als Verbindung mit der durchschnittlichen Zusammensetzung $\text{CmY}_{0,8}(\text{DCO})_{2,2}$ extrahiert wird, dagegen werden Am und Cm mit Dibromoxin als $\text{AmY}(\text{DBO})_2$ und $\text{CmY}(\text{DBO})_2$ extrahiert. Die 50 %ige Extraktion des Cm mit 0,025 m HDBO erfolgt bei $\text{pH} = 5,09$, die des Am bei $\text{pH} = 5,05$, mit 0,04 m HDCO und Cm(III) ist dies bei $\text{pH} = 5,05$ der Fall.

Wegen der großen Tendenz des Pa(V) zu Hydrolyse und Radiokolloidbildung wurde sein Extraktionsverhalten mit Oxin und Dibromoxin über Rückextraktionen untersucht. Aus den Verteilungskurven für Spuren Mengen und Mikrokonzentrationen $10^{-9} - 10^{-5}$ m Pa kann gefolgert werden:

Pa(V) bildet mit Oxin Chelate der durchschnittlichen Zusammensetzung $H_2 [Pa(OH)_{4,5}(OX)_{2,5}]$, mit Dibromoxin $H_2 [Pa(OH)_6(OX)]$ neben vermutlich polymeren Spezies. In alkalischem Medium treten komplexe, zweifach negativ geladene Ionen auf. Die 50 %ige Extraktion des Pa(V) mit 0,1 m HOX erfolgt bei $pH = 1,35$ und $pH = 11,48$, mit 10^{-3} m HDBO bei $pH = 2,35$ und $pH = 11,6$.

Die prozentuale Extraktion E, berechnet aus den Verteilungskoeffizienten q gemäß $E = 100 q / (1 + q)$ für $V_{org.} = V_{wässr.}$, ist für die erwähnten Elemente und Oxin in Abhängigkeit vom pH-Wert der wässrigen Phase aus Abbildung 23 zu ersehen.

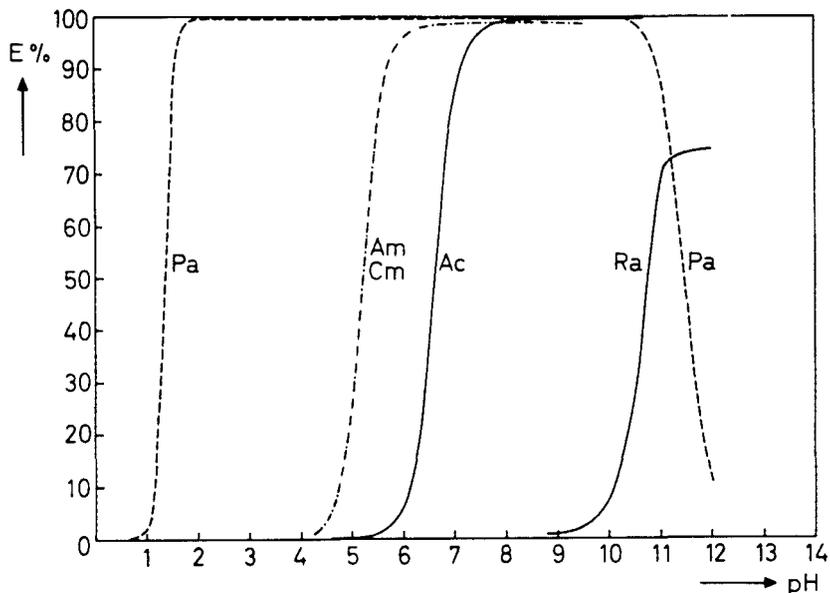


Abbildung 23: Die prozentuale Extraktion E von Tracermengen Ac(III), Am(III), Cm(III) und Pa(V) mit 0,1 m 8-Hydroxychinolin und von Ra(II) mit 1 m 8-Hydroxychinolin in $CHCl_3$ in Abhängigkeit vom pH-Wert der wässrigen Phase. Ionenstärke $\mu = 0,1$ m $(Na, NH_4, H)ClO_4$, $25^\circ C$, Rückextraktion bei Pa

5. LITERATURÜBERSICHT

1. F. Umland Z.anal.Chem. 190,186 (1962)
2. J. Stary Anal.Chim.Acta 28,132 (1963)
3. S.H. Eberle Bericht KFK-281, Januar 1965
4. J. Stary "The Solvent Extraction of Metal Chelates" (Pergamon Press Oxford 1964)
5. D. Dyrssen, M. Dyrssen, E. Johansson Acta Chem.Scand. 10,341 (1956)
6. D. Dyrssen Svensk.Kem.Tidskr. 65,213 (1953)
7. H.W. Kirby, M.L. Salutsky NAS-NS 3057,20 (1964)
8. F. Umland, W. Hoffmann, K.U. Meckenstock Z.anal.Chem. 173,211 (1960)
9. D. Dyrssen Svensk.Kem.Tidskr. 67,311 (1955)
10. Handbook of Chem. and Physics, 46th ed. 1965/66, E 117 (Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, Ohio)
11. F. Hagemann J.Am.Chem.Soc. 72,768 (1950)
12. D. Dyrssen, V. Dahlberg Acta Chem.Scand. 7,1186 (1953)
13. K. Fajer Report BNL-782 (S-54)(1963)
14. C. Keller Angew. Chemie 78,85 (1966)
15. G. Boussieres, J. Vernois Compt.rend. 244,2508 (1957)
16. A.G. Maddock, G.L. Miles J.Chem.Soc. S 248 (1949); S 253 (1949)
17. B. Myassoedov, R. Muxard Bull.soc.chim.France 237 (1962)
18. A. Poskanzer, B.M. Foreman J.Inorg.Nucl.Chem. 16,323 (1961)
19. K. Motojima, H. Hashitani Z.anal.Chem. 178,49 (1960/61)
20. L.D. Sheidina, L.I. Ilmenkova Radiokhimiya III, 1, 24-30 (1961)
21. F. Boulanger, R. Guillaumont Bull.soc.chim.France 2098 (1964)
22. J.E. Starik, L.D. Sheidina, L.I. Ilmenkova Radiokhimiya III, 2, 150-154 (1961)
23. R. Guillaumont Bull.soc.chim.France 135 (1965)
24. Gmelins Handbuch der anorgan. Chemie, System Nr. 31 "Radium und Isotope" (Verlag Chemie, Berlin 1928)
25. C. Keller Radiochim.Acta 1,147 (1963)
26. F. Baumgärtner Kerntechnik 1961, 356-369
27. M.J. Cabell Can.J.Chem. Vol. 37, 1094 (1959)
28. C. Keller, S.H. Eberle, K. Mosdzelewski im Druck (Radiochim. Acta)
29. K.W. Bagnall "Chemistry of the Rare Radioelements" (Butterworths Scientific Publications London 1957)