

des p_H -Wertes hinzugegeben. Nach 11,5 h ist die Reaktion beendet. Der Katalysator wird abgesaugt, gut ausgewaschen und die Lösung auf 200 ml im Vakuum eingengt, vorsichtig mit konz. HCl auf p_H 2 gebracht und zehnmal mit 200 ml Essigester extrahiert. Die mit Na_2SO_4 getrockneten Extrakte geben nach dem Einengen im Vakuum 35 g (53,5 % d.Th.) kristallisierte 1,2-Isopropyliden-D-glucuronsäure (VI), Fp 140–143 °C, als Rückstand. Das aus Essigester umkristallisierte Produkt hat Fp 145–146 °C, $[\alpha]_D^{25} -7,4$ (C = 2,34 Wasser). Durch Hydrolyse mit Oxalsäure ist daraus die freie D-Glucuronsäure zu erhalten⁵⁵).

4.) Darstellung von D-Glucosaminuronsäure⁴⁹

15 g α -Benzyl-N-carbobenzoxy-D-glucosaminid VIII werden mit 6 g Adams-Katalysator (dargestellt nach 1c) in 1500 ml Wasser in einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und ausgezogenem Einleitungsrohr suspendiert. Unter Rühren (1800 Umdreh./min) und Einblasen eines Sauerstoff-Stroms (5–10 Blasen/sek) wird bei 80 °C oxydiert. 4,1 g $NaHCO_3$ in 50 ml Wasser werden kontinuierlich zugefügt, um das p_H der Lösung zwischen 7,0–8,0 zu halten. Die Hälfte des $NaHCO_3$ wird in etwa 2 h verbraucht. Das unlösliche Glykosid (VIII) geht dabei entsprechend der Oxydation als Na-Salz des Uronids IX in Lösung. Die Reaktion ist nach 12 h beendet. Eine herausgenommene Probe soll dann in der Kälte nicht mehr gel-artig erstarren. Die Reaktion kann unterbrochen werden, dies ist oft sogar vorteilhaft. Nach Abtrennen und Auswaschen des Katalysators wird auf 300 ml eingengt. Die dabei sich ausscheidenden Schleimstoffe (Ausgangsmaterial) werden durch Schütteln mit $(NH_4)_2SO_4$ und Quarzsand in eine filtrierbare oder zentrifugierbare Form gebracht. Die Lösung muß schwach alkalisch bleiben, da sonst die Säure bereits ausfällt. Aus dem Filtrat wird die Uronsäure mit 6 ml konz. HCl ausgefällt und aus 1 l heißem Wasser unter Entfärbung mit Tierkohle umkristallisiert. Ausbeute 6 g (40 % d.Th.), Fp 186 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{20} +132,3$ ° (C = 2,5 in Pyridin). Aus diesem Uronid IX ist durch Hydrierung mit Pd-Katalysator die freie D-Glucosaminuronsäure X erhältlich.

5.) Trimethylolessigsäure aus Pentaerythrit⁴⁶

30 g Pentaerythrit in 1,8 l Wasser werden mit 20 g Katalysator (10 % Platin auf Kohle, dargestellt nach 1b) versetzt und die Lösung mit 40 ml 8proz. $NaHCO_3$ -Lösung auf p_H 6,2 eingestellt. Unter kräftigem Rühren (Dreihalskolben) wird Sauerstoff eingeblasen; Reaktionstemperatur 35 °C. Das p_H der Lösung nimmt zu Beginn schnell ab und wird durch laufende Zugabe von $NaHCO_3$ -Lösung zwischen 6 bis 7 gehalten. Mit der Zeit sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit, so daß der $NaHCO_3$ -Verbrauch erheblich langsamer wird. Nach 8 h wird die Reaktion abgebrochen; etwa 180–200 ml $NaHCO_3$ -Lösung also 65 % d.Th. sind dann verbraucht. Nach Abtrennen des Katalysators wird die Lösung im

Vakuum auf 100 ml eingengt und über einen basischen Austauscher (Lewatit MN, OH-Form) gegeben. Die Trimethylolessigsäure wird mit 30proz. Essigsäure vom Austauscher eluiert. Die Eluate werden im Vakuum eingedampft. Der Rückstand kristallisiert nach kurzer Zeit. Umkristallisieren aus Isopropanol, jedoch kristallisiert die Säure nur langsam aus. Ausbeute 50 % d.Th., Fp 210–213 °C.

6.) myo-Inosose-(2) aus myo-Inosit^{49, 52}

7,5 g myo-Inosit in 500 ml Wasser werden mit 4 g Adams-Katalysator (dargestellt nach 1c) im Dreihalskolben unter kräftigem Rühren und Einleiten von Sauerstoff bei 45 °C oxydiert. Die Reaktion läßt sich durch Bestimmung des Reduktionswertes mittels Fehling-Titration⁴⁹ verfolgen. Nach $3\frac{1}{3}$ h ist der maximale Reduktionswert, etwa 75–80 % Umsatz, erreicht. Das gleiche Ergebnis wird mit dem Pt-Kohle-Katalysator nach 1a erzielt, wenn im *Kluyverschen* Belüftungskolben unter Luftdurchsaugen bei 70–75 °C 8 h oxydiert wird. Nach Abtrennen des Katalysators wird die Lösung auf 20 ml im Vakuum eingengt, unter Kühlung mit einer Lösung von 8 g Phenylhydrazin und 1 g Na-acetat in 15 ml 50proz. Essigsäure versetzt und gekühlt 40 min kräftig gerührt, wobei der sich bald abscheidende dicke Brei mit Wasser verdünnt wird. Das rote Produkt (6 g) wird zur Entfernung des Farbstoffes in 15 ml Äthanol suspendiert und mit Äthanol nachgewaschen. Das verbleibende rohe Phenylhydrazon (5 g) wird mit 50 ml Äthanol, 5 ml frisch dest. Benzaldehyd und 2 ml Eisessig 5 min erhitzt, bis sich fast alles gelöst hat oder fein suspendiert ist. Nach Zugabe von 250 ml siedendem Wasser wird nochmals 3–5 min gekocht. Die gut ausgeätherte Lösung wird mit Tierkohle entfärbt und im Vakuum auf etwa 5 ml eingengt. Es wird heißes Methanol (25 ml) bis zur beginnenden Trübung zugefügt. Beim Erkalten scheidet sich myo-Inosose-(2) (2 g) in schönen Prismen ab. Fp 198 °C (Zers.).

7.) Oxydation von 3 α , 7 α , 12 α -Trihydroxy-cholansäuremethylester¹⁹

200 mg Katalysator werden nach 1c in Essigester hergestellt und in einer Lösung von 410 mg 3 α , 7 α , 12 α -Trihydroxy-cholansäuremethylester in 25 ml Essigester suspendiert. Die Mischung wird in Sauerstoff-Atmosphäre in einer geschlossenen Hydrierapparatur kräftig magnetisch gerührt. Nach 16 h ist die Sauerstoff-Aufnahme beendet. Der Katalysator wird entfernt und die Lösung eingengt. Der rohe Rückstand wird aus verd. Äthanol umkristallisiert und ergibt 290 mg 3-Keto-7 α , 12 α -dihydroxy-cholansäuremethylester (70 % d.Th.), Fp 173–175 °C.

Eingegangen am 11. März 1956 [A 798]

⁵²) Verbesserte Variante des Verfahrens.

Analytisch-technische Untersuchungen

Identifizierung von Uran-Spaltprodukten durch Papierchromatographie

Von Doz. Dr. H. GÖTTE und Dr. DORIS PÄTZE

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

Während bisher nur künstliche Mischungen von Uran-Spaltprodukten papierchromatographisch getrennt wurden, wird hier gezeigt, daß mit einfachen Mitteln der qualitative Nachweis der wichtigsten Elemente echter Uran-Spaltungsgemische möglich ist, soweit die Halbwertszeit 5 h übersteigt. Es wurden Uran-Proben benutzt, die 6 Tage bis 3 Monate im Reaktor bestrahlt worden waren.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß sich künstliche Gemische der nicht mit Schwefelwasserstoff fällbaren Uran-Spaltprodukte papierchromatisch identifizieren lassen. Dazu wird das zu analysierende Gemisch der Radionuklide zusammen mit einer Mischung der Elemente, denen sie zugehören können, chromatographiert. Die in nachweisbaren Mengen anwesenden Elemente dienen dabei als Träger für ihre unsichtbar vorliegenden radioaktiven Isotope. Im entwickelten Chromatogramm sind demnach die Flecken aller der Elemente radioaktiv, deren radioaktive Isotope im un-

bekannten Gemisch vorlagen. Die Radioaktivität der Farbflecken weist man nach, indem man die Chromatogramme unter einem engen Abschirmspalt, über dem sich ein Geiger-Müller-Zählrohr befindet, durchzieht und die Aktivitätsverteilung auf den Streifen auszählt. Das Prinzip dieses Verfahrens wurde zuerst von Lederer auf den Nachweis von Radio-Kobalt in ⁵⁵Fe-Präparaten angewendet²⁾. Die Radioaktivität läßt sich auch autoradiographisch nachweisen.

¹⁾ H. Götte u. D. Pätz, Z. Elektrochem. 58, 636–41 [1954].

²⁾ A. Michalowitz u. M. Lederer, J. Physique Radium 13, 669–70 [1952].

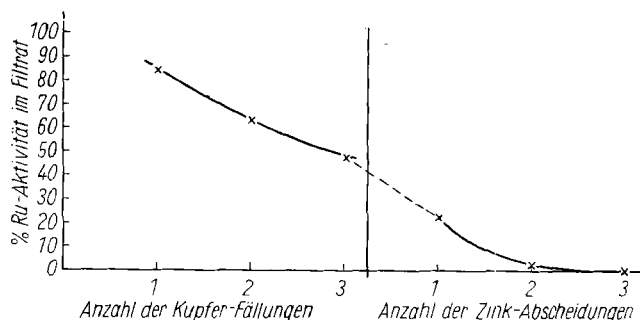
The graph displays the radioactivity distribution of various isotopes. The y-axis represents the count rate (Zählrate) in units of 1000, ranging from 0 to 6000. The x-axis represents the distance in centimeters (cm) from the start to the front of the chromatogram. The distribution shows several peaks corresponding to different isotopes: ^{95}Zr , (Ba), ^{137}Cs , ^{90}Sr , (SE ^{144}Ce), ^{90}Y , (Jn), and (Cd). The peaks for ^{137}Cs and ^{90}Sr are the most prominent, reaching count rates of approximately 5000 and 6000 respectively.

Aktivitätsverteilung und Autoradiographie eines mit ^{85}Zr , ^{137}Cs , ^{90}Sr (im Gleichgewicht mit seinem Folgeprodukt) und ^{144}Ce markierten Trägergemisches der 1. Gruppe, xxx direkt nach dem Chromatographieren und 000 8 Tage später gemessen

Chromatogramm der 1. Gruppe mit inaktivem
Trärgemisch und trägerfreiem Neptunium sowie
dazugehörige Autoradiographie

Untersuchungen an Spaltproduktgemischen aus der Kernspaltung

Da Vorversuche mit ^{106}Ru gezeigt hatten, daß dieses Element auch durch mehrmaliges Niederschlagen von Kupfersulfid nicht quantitativ mitgefällt wird, wurde zunächst nach zweimaliger Sulfid-Fällung — für die zweite Ausfällung wurde nachträglich Kupfer(II)-chlorid-Lösung unter Einleiten von Schwefelwasserstoff eingetropft — der Niederschlag abzentrifugiert. Aus der überstehenden Lösung ließ sich das vorhandene Ruthenium in Gegenwart von inaktivem Ruthenium als Träger durch metallisches Zink elektrochemisch abscheiden (Bild 3). Dabei darf die Lösung nicht zu schwach sauer sein, da andernfalls Zirkonium und auch Uran mitgerissen werden.



Abscheidung von trägerfreiem ^{108}Ru durch Kupfersulfid und
metallisches Zink aus saurer Lösung.

Die so gereinigte 1. Gruppe enthielt je nach der Bestrahlungszeit und der Zeitspanne zwischen Bestrahlung und Chromatographie mehr oder weniger der kurzlebigen Aktivitäten. In erster Linie waren ^{140}Ba und ^{140}La , ^{89}Sr , ^{91}Y , ^{141}Ce , ^{143}Ce , ^{144}Ce , ^{95}Zr , ^{95}Nb vorhanden, da nie früher als 50 h nach Bestrahlungsende gemessen werden konnte. Die langlebigen Aktivitäten des ^{137}Cs und ^{90}Sr konnten während der kurzen Bestrahlungszeiten nur in geringer Menge entstehen. Um eine Cäsium-Aktivität neben dem

609

aktiven Strontium und Barium nachweisen zu können, mußte den vorliegenden Aktivitätengemischen nachträglich ^{137}Cs zugesetzt werden.

Das zur Abscheidung des Ruthens zugegebene Zink reduziert das gelöste Uran, das vierwertig im Chromatogramm nicht mit Alizarin⁴⁾ nachzuweisen war. Wurde jedoch nach der Abtrennung des Zinks der Schwefelwasserstoff verköcht und in der Hitze Wasserstoffperoxyd zugefügt, so ließ sich der Uran-Fleck mit Alizarin sichtbar machen.

Die so zum Chromatographieren vorbereitete Lösung wurde eingeeengt und auf die Startlinien der Papierstreifen aufgebracht. Es erwies sich als zweckmäßig, erst jetzt die für den Farbnachweis nötigen Barium- und Strontium-Mengen als Träger zuzusetzen. Allerdings können bei Gegenwart von Sulfat-Ionen Verluste auftreten, da auf dem Startfleck ausfallendes Bariumsulfat dort liegen bleibt.

Es wurde absteigend gearbeitet, da so die Strontium- und Barium-Flecke weiter auseinander rückten. Das zugegebene Zink ließ sich nahe der Lösungsmittelfront ebenfalls mit Alizarin nachweisen. Auch das Uran aus dem bestrahlten Ausgangsmaterial läuft vor den aktiven Substanzen und läßt sich als gut abgrenzbarer Fleck zwischen dem Zink und den Seltenen Erden erkennen. Die Uran-Färbung tritt jedoch immer erst einige Zeit nach dem Spritzen auf. Gegenüber dem sonst üblichen Nachweis des Urans mit Kaliumeisen(II)-cyanid ist die Farbreaktion mit Alizarin vorzuziehen, da mit diesem Reagens gleichzeitig Yttrium, die Seltenen Erden, Zirkon, Indium, Cadmium und Zink angefärbt werden können.

Die Aktivitätsverteilungskurven der künstlichen Gemische wurden Punkt für Punkt ausgezählt. Ein derartiges Verfahren ist äußerst zeitraubend, besonders wenn für eine möglichst genaue Aktivitätenbestimmung zuvor bei geschlossenem Schlitz des Chromatogrammhalters gezählt wird, um die γ -Strahlung benachbarter Flecke zu eliminieren. Wurden die Chromatogramme hingegen mit einem

automatischen Gerät untersucht und die Aktivitäten durch einen Schreiber registriert, so ist die Auflösung weniger gut. Sie reicht jedoch für die qualitative Analyse eines Gemisches von Spaltprodukten aus (Bild 4a).

Es handelt sich hier um Aktivitäten aus 6 Tage bestrahltem Uran und nachträglich zugesetztem ^{137}Cs . Man erkennt, daß radioaktive Isotope des Zirkons, Bariums, Cers, Strontiums, Yttriums und der Seltenen Erden mit etwa gleichen Zählraten vorliegen. Die Flecke des Zinks und Urans sind inaktiv. Das bei der Spaltung in geringen Mengen entstehende ^{115}Cd konnte nicht nachgewiesen werden. Es wird, da es elektropositiver als Zink ist, an diesem abgeschieden und damit aus der 1. Gruppe entfernt.

Um festzustellen, ob die Cäsium-Aktivität auch bei absteigender Chromatographie ausreichend von den Erdalkali-Aktivitäten getrennt wird, wurden die Streifen zerschnitten und die einzelnen Flecke für sich ausgemessen. Die über den Papierabschnitten ermittelten Aktivitätsverteilungen sind in Bild 4a unter dem wieder zusammengeklebten Chromatogramm aufgezeichnet, während der obere Kurvenzug die Aufzeichnung des Schreibers am unzerlegten Chromatogramm zeigt. Man erkennt, daß eine geringe Cäsium-Aktivität beim Strontium nachweisbar ist, während Barium und Cäsium gut voneinander getrennt sind.

Bild 4b zeigt ein Chromatogramm, in dem die Cäsium-Aktivität die der beiden Erdalkalien um etwa das 3fache übersteigt. Hier ist die Auflösung ebenfalls noch gut genug, um die Erdalkali-Aktivitäten neben dem ^{137}Cs nachzuweisen. Indessen läßt diese Aktivitätsverteilung erkennen, daß bei quantitativer Auswertung eine Trennung vor der Messung nicht zu umgehen ist.

Durch Variation der Versuchsbedingungen lassen sich neben den Uran-Spaltprodukten auch noch andere radioaktive Atomarten identifizieren. Ein solches Beispiel zeigt Bild 4c. Dem aufgetragenen Aktivitätsgemisch des bestrahlten Urans ist ^{60}Co und etwa 20 μg inaktives Kobalt als Träger zugegeben worden. Das Lösungsmittelgemisch bestand hier aus 40% Methanol, 40% Äthanol und 20% 2 n HCl.

Die Barium-, Cäsium- und Strontium-Aktivitäten werden dabei nicht zufriedenstellend getrennt, sind jedoch deutlich nebeneinander erkennbar. Hingegen ist die Trennung des Yttriums von den Seltenen Erden verbessert. Vor dieser Gruppe aber wandert das Kobalt, das sich ebenfalls mit Alizarin⁴⁾ anfärben läßt. Die vom Schreiber registrierte Aktivitätsverteilung geht über die Begrenzung des Kobalt-Flecks hinaus, weil die harte γ -Strahlung von 1,3 MeV die Abschirmung des Chromatogramms beiderseits des Meß-Spaltes zu durchdringen vermochte.

Trennung und Identifizierung der mit Schwefelwasserstoff fällbaren Spaltprodukte

Während die mit Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Elemente sich durch ein Gemisch aus Salzsäure, Methanol und Äthanol befriedigend trennen lassen, ist die Trennung der mit Schwefelwasserstoff fällbaren Uran-Spaltprodukte unter ähnlichen Bedingungen nicht ganz so einfach.

Es handelt sich um Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber, Cadmium, Zinn, Antimon und Tellur. Aus Tabelle 1*) geht hervor, daß die entstehenden Technetium-Isotopen nicht erfaßt werden können, da sie zu kurze oder zu lange Halbwertszeiten aufweisen, um bei den genannten Bestrahlungszeiten im Chromatogramm gemessen zu werden. Die zu messenden Radio-Isotope des Palladiums, Silbers, Cadmiums und Zinns entstehen in sehr viel geringerer Spalt-Ausbeute als die des Rutheniums und Tellurs. Daher können radioaktive Isotope dieser Elemente nur dann neben den Molybdän-, Tellur- und Antimon-Isotopen auf Chromatogrammen nachgewiesen werden, wenn ihre Flecke sich nicht überschneiden und keine Überstrahlung durch benachbarte Aktivitäten auftritt.

⁴⁾ F. Feigl: Spot Tests, Elsevier Publishing Co., New York 1947, S. 146.

*) In der Tabelle wurden bei einzelnen Elementen Ergebnisse bis 1957 berücksichtigt.

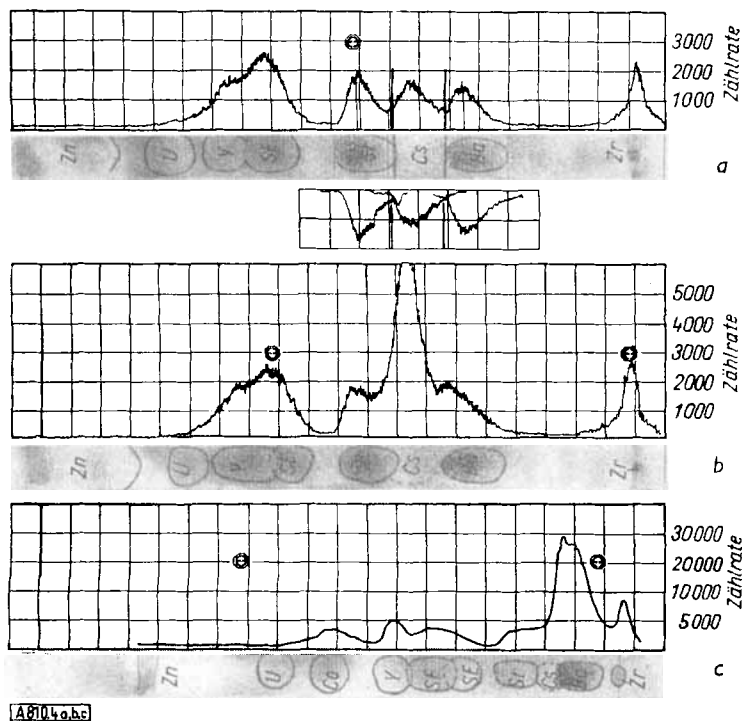


Bild 4

a) Aktivitäten der 1. Gruppe, gewonnen aus Uran, das 6 Tage mit 10^{11} Neutronen/sec und cm^2 bestrahlt wurde. Zusatz von ^{137}Cs . Die unteren Kurvenzüge geben die Aktivitätsverteilung über den einzelnen auseinander geschnittenen Flecken wieder. Das Chromatogramm lief 10 Tage nach Bestrahlungsende und wurde anschließend gemessen. b) wie a), jedoch größerer Zusatz von ^{137}Cs ; c) Aktivitäten der 1. Gruppe, gewonnen aus Uran, das 30 Tage mit 10^{11} Neutronen/sec und cm^2 bestrahlt wurde. Zusatz von ^{137}Cs und ^{60}Co sowie Co als Träger. Verändertes Lösungsmittelgemisch 40% Methanol, 40% Äthanol, 20% 2 n HCl

[illegible]

Schließlich können diese Elemente fast alle in mehreren Wertigkeitsstufen oder Verbindungen auftreten. Sie wandern daher an verschiedene Stellen der Chromatogramme. Trägerfreies ^{106}Ru gibt allein sechs verschiedene Flecke, wenn es mit einem Gemisch von 30% Äthanol, 30% Methanol und 40% 2n HCl chromatographiert wird (Bild 7a).

Somit erschien es aussichtslos, die mit Schwefelwasserstoff fällbaren Uran-Spaltprodukte chromatographisch identifizieren zu können, ohne vorher das Ruthenium abgetrennt zu haben. Radio-Ruthenium kann indessen leicht als Tetroxyd von allen anderen Spaltprodukten abdestilliert werden⁵⁾.

Dazu wurde der aus Kupfersulfid und Ruthenium bestehende Niederschlag mit verdünnter Salzsäure gewaschen und so von anhaftenden Aktivitäten der 1. Gruppe befreit. Zur Destillation diente die in Bild 5 gezeigte Apparatur. Das abzentrifugierte Kupfersulfid- und Ruthenium-Gemisch wird in A mit 1 cm³ 25proz.

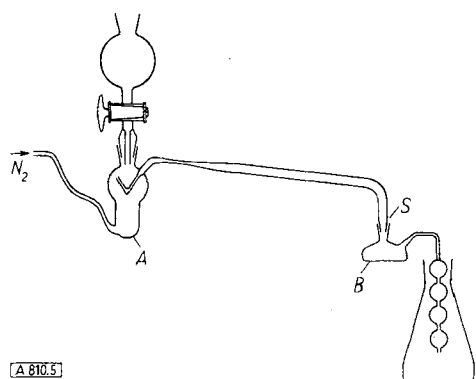
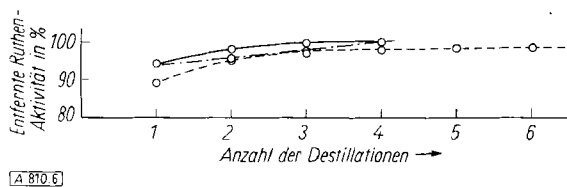


Bild 5
Apparatur zur Abdestillation des Rutheniums. Das Gefäß A hat ein Volumen von 1 cm³

Schwefelsäure sowie einer Spatelspitze Kaliumbromat versetzt und erhitzt. In B, das mit dem Kühlerteil durch den Schliff S verbunden ist, befindet sich eine 1–2 mm hohe Schicht Salzsäure. In dieser wird das Tetroxyd absorbiert. Nach der Destillation läßt sich B abnehmen und über dem Fenster eines Geiger-Müller-Zählrohrs aufstellen. So kann die überdestillierte Ruthenium-Aktivität bequem gemessen werden.

Versuche mit trägerfreiem ^{106}Ru ergaben, daß nach zweimaliger Destillation bei Zusatz von jeweils einigen Milligramm inaktivem Ruthenium als Träger bereits 95–98% der Ruthenium-Aktivität zu entfernen waren. Bei weiteren Destillationen ließ sich manchmal schon sehr bald das Ruthenium völlig abtrennen. In anderen Fällen konnten jedoch letzte Reste der Ruthenium-Aktivität nur langsam beseitigt werden (Bild 6).



A 870.6

Bild 6
Abhängigkeit der Entfernung des Rutheniums von der Zahl der Destillationen

Bei Untersuchungen an Aktivitäten aus bestrahltem Uran wurde solange in Gegenwart von Trägern abdestilliert, bis keinerlei Aktivität mehr übergang, so daß eine zurückbleibende Ruthenium-Aktivität beim Auszählen der Chromatogramme vernachlässigt werden konnte.

Der Destillationsrückstand wurde auf das 10- bis 15fache verdünnt und die Uran-Spaltprodukte noch einmal mit Kupfersulfid in Gegenwart von Zurückhalteträgern ausgefällt. Dies geschah einmal, um die Spaltprodukte der 2. Gruppe abermals von etwa noch immer nicht beseitigten Spuren der 1. Gruppe zu trennen, zum anderen, weil die

Anwesenheit großer Mengen Sulfat-Ionen die chromatographische Trennung beeinflusste. Das Kupfersulfid wurde in Salpetersäure oder Salzsäure + Brom gelöst und die Lösung erwärmt, bis entstandener Schwefel völlig oxydiert war.

Weitere Vorversuche hatten ergeben, daß auch die restlichen acht Elemente mit dem verwendeten Lösungsmittelgemisch nicht alle auf einem Chromatogramm nebeneinander nachweisbar sind. Sie wurden daher in zwei Untergruppen 2a und 2b aufgeteilt. Die eine umfaßt die mit Ammoniak fällbaren Uran-Spaltprodukte Tellur, Antimon und Zinn, die andere enthält die in Ammoniak löslichen, Silber, Rhodium, Palladium, Molybdän und Cadmium.

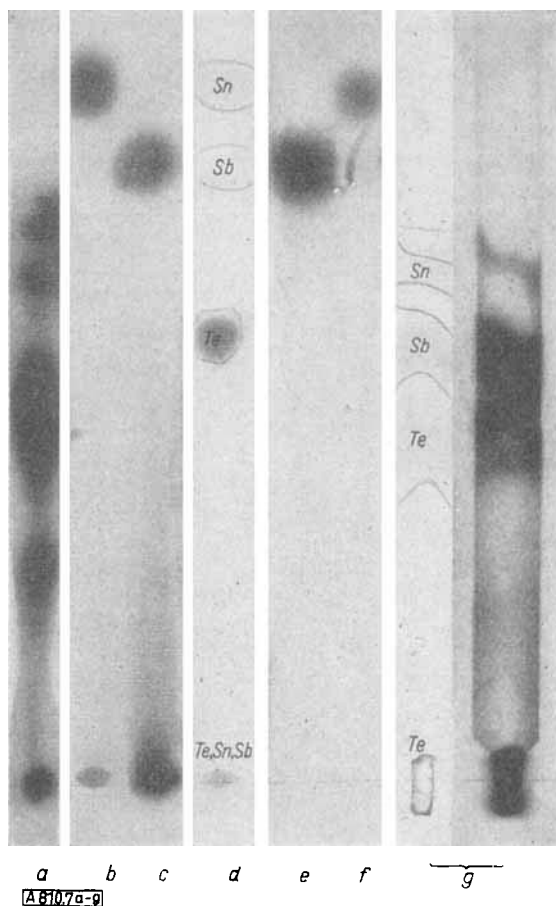


Bild 7
Autoradiographien von Chromatogrammen. a) trägerfreies ^{106}Ru ; b) Trägergemisch von Te, Sb und Sn, markiert mit ^{121}Sn ; c) Trägergemisch von Te, Sb und Sn, markiert mit ^{124}Sb ; d) Chromatogramm eines Trägergemisches von Te, Sb und Sn, markiert mit ^{121}Sn . e) Autoradiographien von Chromatogrammen des Trägergemisches von Te, Sb und Sn, markiert mit ^{121}Sn nach Reduktionsbehandlung mit Schwefeldioxyd und f) des Trägergemisches von Te, Sb und Sn, markiert mit ^{124}Sb nach Reduktionsbehandlung mit Schwefeldioxyd; g) Autoradiographie und Chromatogramm der Gruppe 2a. ^{131}Te , ^{132}Te , ^{131}Sn , ^{132}Sn , ^{128}Sn , ^{129}Sb und ^{127}Sb aus der Uran-Spaltung. Als nichtisotoper Träger bei der Ammoniak-Trennung wurde Eisenhydroxyd zugesetzt

In Trägermischungen von Tellur, Antimon und Zinn, die mit ^{121}Sn und ^{124}Sb markiert waren, bildeten diese Elemente bei Verwendung des üblichen Lösungsmittelgemisches aus 30% Äthanol, 30% Methanol und 40% 2n Salzsäure jeweils zwei Flecke (Bild 7b, c und d). Antimon und Zinn werden dabei durch Schwefelwasserstoff, Tellur mit Hilfe von Zinn(II)-chlorid⁷⁾ sichtbar gemacht. Die Aufteilung ist darauf zurückzuführen, daß diese Elemente in zwei Wertigkeitsstufen vorliegen, was auch von anderen

⁶⁾ Das ^{121}Sn wurde nach H. Spano u. M. Kahn gewonnen, J. Amer. chem. Soc. 74, 568 [1952].

⁷⁾ F. H. Burstal, G. R. Davies, R. P. Linstead u. R. A. Wells, J. chem. Soc. [London] 1950, 516.

⁵⁾ W. Seelmann-Eggebert, Z. Naturforsch. 2a, 570 [1947].

Autoren beobachtet wurde⁸⁻¹¹). Wurde nämlich der noch feuchte Streifen des Trägergemisches 1 h einer Schwefeldioxyd-Atmosphäre ausgesetzt, so ergab sich für Zinn und Antimon jeweils nur noch ein Fleck (Bild 7e und f).

Das Tellur bleibt nach dieser Reduktion zum weitaus größten Teil als elementares Tellur am Startfleck liegen. Ein gerade noch mit Zinn(II)-chlorid nachweisbarer Fleck läuft jedoch, allerdings vom Antimon und Zinn gut getrennt, in der Mitte des Chromatogramms.

Die Aktivitätsverteilung eines unter den genannten Versuchsbedingungen erhaltenen Chromatogramms der mit ^{121}Sn und ^{124}Sb markierten Trägermischung zeigt Bild 8a.

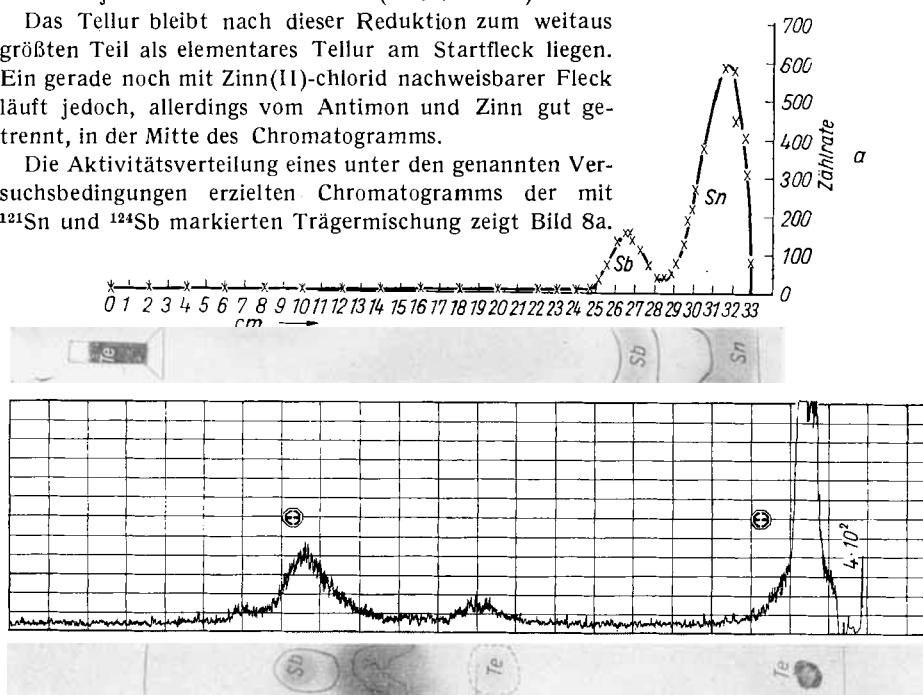


Bild 8

a) Aktivitätsverteilung eines mit ^{121}Sn und ^{124}Sb markierten Te-Sb-Sn-Trägergemisches. Lösungsmittelgemisch 30 % Äthanol, 30 % Methanol, 40 % 2n Salzsäure; b) Aktivitätsverteilung bei einem Chromatogramm der Gruppe 2a (Yttriumhydroxyd als Träger)

Um nach Abdestillation des Rutheniums die 2. Gruppe derart zu verarbeiten, wurde die Lösung des Kupfersulfids in Salpetersäure oder Salzsäure + Brom mit einigen mg Yttrium versetzt und dann mit einem Überschuß von Ammoniak gefällt. Dabei werden die trägerfrei vorliegenden Isotope des Tellurs, Antimons und Zinns an das Yttriumhydroxyd adsorbiert, während Silber, Molybdän, Palladium und Cadmium in Lösung bleiben. Vom Rhodium ist zu erwarten, daß es teilweise mit dem Yttrium-Niederschlag ausfällt, zum Teil aber als Ammin-Komplex in Lösung geht. Die abzentrifugierte und gewaschene Yttriumhydroxyd-Fällung muß dann in Salzsäure gelöst und mit inaktivem Tellur, Antimon und Zinn als Träger versetzt werden. Dann kann man chromatographieren. Bild 8b zeigt die mit einem Schreiber registrierte Aktivitätsverteilung eines derartigen Chromatogramms. Die Tellur-Aktivität stammt aus einem 6 Tage bestrahlten Uran, dessen Spaltprodukte 8 Tage nach Bestrahlungsende abgetrennt, chromatographiert und anschließend gemessen wurden.

Da die Zinn- und Antimon-Aktivitäten nur so schwach auftraten, daß sie nicht nachweisbar waren, wurden zu der zu chromatographierenden Lösung $20\text{ }\mu\text{g}$ mit ^{124}Sb markiertes Antimon zugesetzt. Es zeigte sich deutlich, daß die Antimon-Aktivität von dem vor dem Antimon laufenden Yttrium-Fleck gut getrennt ist. Dieser Fleck hingegen weist keinerlei Aktivität auf. Damit ist sichergestellt, daß Isotope des Yttriums und der Seltenen Erden bei den verschiedenen Schwefelwasserstoff-Fällungen völlig abgetrennt wurden.

Die Hauptmenge der Tellur-Aktivität befindet sich am Startfleck und nur eine geringe Menge ist vor dem Yttrium sowohl als leichte Färbung als auch durch die Aktivität nachweisbar.

Zu bemerken ist noch, daß die durch Zerfall des ^{132}Te und ^{131}Te entstehenden Jod-Aktivitäten auf dem Chromatogramm nicht auftraten. Man hätte erwarten kön-

nen, daß das entstehende ^{132}J in der Nähe des Tellur-Flecks eine Aktivitätsverteilung ergeben hätte. Entweder bleibt das nachgebildete ^{132}J aber in dem elementaren Tellur stecken und wird vom Lösungsmittel nicht herausgelöst oder das radioaktive Jod verdampft als HJ oder J_2 .

Daß eine auf dem Chromatogramm befindliche ^{132}J -Aktivität in den Gasraum entweicht, ließ sich feststellen, indem über ein ^{132}Te enthaltendes, laufendes Chromatogramm kurz nach Beginn des Chromatographierens in einem geschlossenen Zylinder ein Stickstoff-Strom geleitet wurde, der anschließend eine Waschflasche mit alkalischer Bisulfit-Lösung passierte. In dieser ließ sich nach 2 h die Aktivität des ^{132}J nachweisen.

Bei einem anderen Versuch wurde statt Yttrium als Träger für die zu trennenden Radioisotope des Zinns, Tellurs und Antimons Eisen(III)-hydroxyd verwendet, das bei der Reduktion mit SO_2 in saurer Lösung in Fe^{2+} überführt wird (Bild 7g). Die Spaltprodukte wurden hier aus 90 Tage bestrahltem Uran gewonnen, 1 Tag nach Bestrahlungsende abgetrennt, 12 Tage später chromatographiert und anschließend gemessen. Die lange Bestrahlung hat genügend ^{121}Sn , ^{123}Sn und ^{126}Sn sowie ^{125}Sb und ^{127}Sb entstehen lassen, um Zinn- und Antimon-Aktivitäten nachweisen zu können. Die Antimon-Aktivität ist indessen nur sehr schlecht von dem schwach sichtbaren Tellur-Fleck getrennt. Es hat sich gezeigt, daß die Antimon-Tellur-Trennung in Gegenwart von Eisen stets unbefriedigend ausfällt. Das Eisen wirkt als Sauerstoffüberträger und vermag das Antimon und vielleicht auch das Tellur teilweise zu oxydieren und damit die Trennung zu verschlechtern. An Stelle von Eisen wurde daher das Yttrium als Träger verwendet.

Das Filtrat der Gruppe 2a enthielt zuviel Fremd-Ionen, um es zu chromatographieren. Es mußte erneut angesäuert werden, um die Isotope des Silbers, Rhodiums, Molybdäns, Palladiums und Cadmiums abermals mit Kupfersulfid als Träger durch Schwefelwasserstoff ausfällen zu können. Der Niederschlag wurde dann in Salzsäure + Brom gelöst und so lange erhitzt, bis etwa ausgeschiedener Schwefel oxydiert war. Dann konnte chromatographiert werden, wobei die zum Anfärben der Flecke notwendigen Träger erst jetzt nachträglich auf den eingetrockneten Startfleck der aktiven Lösung aufgesetzt wurden.

Die Elemente der Gruppe 2b lassen sich nicht mit Hilfe der üblichen Mischung trennen. Günstig erwies sich ein Gemisch von 30 % Äthanol, 30 % Butanol und 40 % 5n Salzsäure.

Bild 9 zeigt die Aktivitätsverteilung über einem derartigen Chromatogramm. Alle Aktivitäten stammen hier aus einem 30 Tage bestrahlten Uran. Abgetrennt wurde einen Tag, gemessen zwei Tage nach Bestrahlungsende.

Die Halbwertszeit der Aktivität über dem mit Schwefelwasserstoff kenntlich gemachten Silber-Fleck betrug 7 Tage und war damit als ^{111}Ag identifiziert. Das Molybdän ließ sich durch Spritzen mit Zinn(II)-chlorid sichtbar machen. In diesem Fleck ließ sich die stark auftretende ^{94}Mo -Aktivität ebenfalls an Hand der Halbwertszeit von 66 h bestimmen.

Bei den am Chromatogramm rechts und links vom Molybdän erkennbaren Flecken des Rhodiums und

⁸⁾ S. Harasawa, J. chem. Soc. Japan 72, 107 [1951].

⁹⁾ S. Nakano, ebenda 72, 962 [1951].

¹⁰⁾ N. Matsuura u. S. Tomura, Japan Analyst 5, [1956].

¹¹⁾ H. Neumann, Z. analyt. Chem. 27, 1683 [1955].

Palladiums, die sich ebenfalls mit Zinn(II)-chlorid — beim Rhodium in der Hitze — anfärben ließen, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden, ob in ihnen radioaktive Isotope vorliegen, da die starke Molybdän-Aktivität sie überstrahlt. Beim Palladium hat sich an Hand des Aktivitätsverlaufes an einem herausgeschnittenen Fleck aus einem

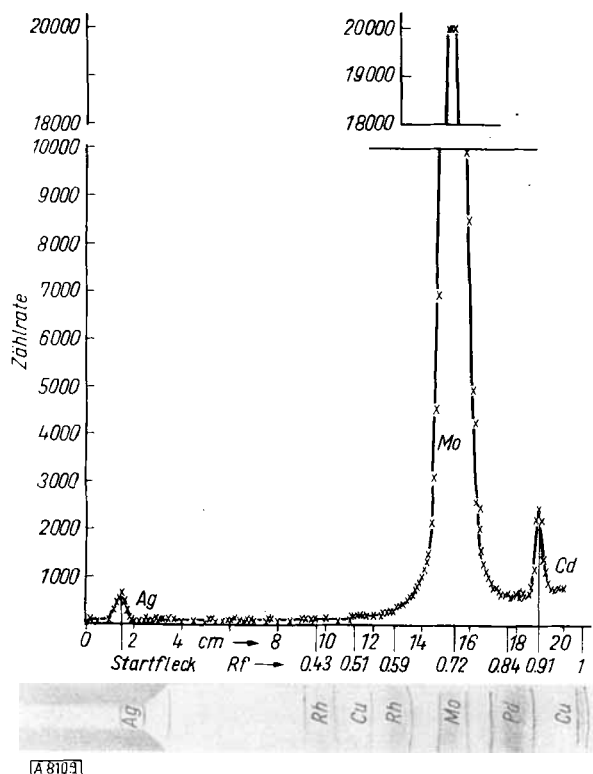


Bild 9

Aktivitätsverteilung und Chromatogramm eines Trägergemisches der Gruppe 2b. Die Aktivitäten wurden aus 30 Tage bestrahltem Uran gewonnen, das einen Tag nach der Bestrahlung aufgearbeitet wurde. Gemessen wurde unmittelbar nach dem Chromatographieren

parallel gelaufenen Chromatogramm zeigen lassen, daß ein Gemisch kurzlebiger Aktivitäten vorliegt, die die Anwesenheit der Isotope ^{109}Pd , ^{111}Pd und ^{112}Pd wahrscheinlich machen.

In einem Lösungsmittelgemisch von 40 % Äthanol, 40 % Methanol und 20 % 2n Salzsäure läuft jedoch das Palladium völlig getrennt zwischen Molybdän und Cadmium. Rhodium und Molybdän werden in diesem Fall allerdings nicht getrennt. An einem so isolierten Palladium-Fleck war es möglich, die Anwesenheit der drei Isotope an Hand des Aktivitätsabfalls nachzuweisen.

Die unmittelbar vor der Front auftretende Aktivitätsverteilung ist dem ^{115}Cd zuzuordnen. In Bild 9 hat das Cadmium nicht wie sonst mit Schwefelwasserstoff sichtbar gemacht werden können, da das zum Anfärben des Molybdäns verwendete Zinn(II)-chlorid diese Reaktion ausschloß. Andere unter den gleichen Bedingungen hergestellte Chromatogramme, bei denen das Cadmium durch Schwefelwasserstoff angefärbt wurde, ließen aber einwandfrei erkennen, daß es an dieser Stelle auftritt. Außerdem ergab eine Analyse des Aktivitätsabfalls, daß es sich um eine komplexe Aktivität handelt, die aus einer kurzlebigen (3,5 Tage an Stelle der in der Literatur angegebenen 2,4 Tage) und einer langlebigen (Halbwertszeit 43 Tage wie in der Literatur angegeben) zusammengesetzt ist, die dem angeregten und dem Grundzustand des ^{115}Cd entsprechen.

Die bei der Spaltung auftretende Rhodium-Aktivität konnte indessen nicht nachgewiesen und identifiziert wer-

den. Trägerfrei vorliegendes Radiorhodium aus der Uran-Spaltung wird beim vorliegenden Trennungsgang zum größten Teil von dem mit Ammoniak ausgefällten Hydroxyd-Niederschlag adsorbiert, während ein anderer Teil als Ammin-Komplex in Lösung bleibt¹²⁾. Dieser sollte nach dem Ansäuern durch Einleiten von Schwefelwasserstoff erneut mit dem sich ausscheidenden Kupfersulfid niedergeschlagen werden. Nach dem Wiederauflösen der Sulfid-Fällung wurde Rhodium als Träger für die Chromatographie zugesetzt, um eine zur Anfärbung der Flecke mit Zinn(II)-chlorid ausreichende Substanzmenge auf dem Streifen zu haben. Es zeigte sich, daß Rhodium in zwei Flecken läuft, die in der Nähe des Molybdäns zwischen diesem Element und dem Startfleck auftraten. Beide Rhodium-Flecke umschließen das als nichtisotoper Träger zugesetzte Kupfer. Die Aktivität des ^{105}Rh ließ sich jedoch nicht nachweisen. Jedenfalls ergab eine Messung des Aktivitätsabfalls über dem Rhodium keine Andeutung einer Aktivität von 36 h Halbwertszeit. Es liegt daher nahe, daß das Rhodium vom Yttrium adsorbiert worden ist und durch SO_2 zusammen mit dem Tellur reduziert am Startfleck der Gruppe 2a festgehalten wurde.

Versuche, bei denen Yttriumhydroxyd in Gegenwart von Rhodiumchlorid in wäßriger Lösung mit einem Überschuß von Ammoniak gefällt wurde, ergaben, daß das Rhodium tatsächlich zum großen Teil mit dem Yttrium fällt.

Die R_f -Werte der einzelnen Elemente in den jeweils verwendeten Lösungsmittelgemischen werden in Tabelle 2 angeführt. Geringe Schwankungen der R_f -Werte beim

	R_f -Werte (Papier 2040a, Schleicher & Schüll)		
	30 % Äthanol 30 % Methanol 40 % 2n HCl	40 % Äthanol 40 % Methanol 20 % 2n HCl	30 % Äthanol 30 % Butanol 40 % 5n HCl
Gruppe 1			
Uran	0,73	0,72	
Kobalt		0,61	
Gruppe 2a			
Tellur nach Reduktion	0		
Tellur (laufende Tellurmenge nach Reduktion)	0,57		
Antimon (3-wertig)	0,80		
Zinn (2-wertig)	0,93		
Gruppe 2b			
Silber		0	0
Rhodium (unterer Fleck) ..			0,43
Kupfer			0,51
Rhodium (oberer Fleck) ...		0,54	0,59
Molybdän			0,72
Palladium		0,84	0,84
Cadmium		0,96	0,91

Tabelle 2. R_f -Werte der chromatographierten Elemente

Tellur, Antimon und Zinn in den Chromatogrammen (Bild 7b–g und 8a–b) beruhen wahrscheinlich auf kleinen Änderungen in der Temperatur. Bei 7b–f wurde aufsteigend und bei 8b absteigend gearbeitet. Die Bilder 7g und 8a zeigen Streifen, die zum unteren Ende hin verjüngt sind.

Es sollte ein möglichst einfaches Verfahren entwickelt werden, das es ermöglicht, in bestrahltem Uran die wichtigsten Aktivitäten chemisch zuordnen zu können. Es wurde daher bewußt darauf verzichtet, komplizierte Lösungsmittelgemische für die Trennungen zusammenzustellen und seltene oder schwer zu beschaffende Reagentien zum Anfärben zu verwenden. Für die qualitative Analyse

¹²⁾ W. Seelmann-Eggebert, Private Mitteilung.

der wichtigsten Spaltprodukte mit Halbwertszeiten über 5 h leistet die angegebene Methode gute Dienste.

Auch andere Autoren¹³⁾ haben mit einfachen Lösungsmittelgemischen wie z. B. Äthanol, Methanol, Ammoniumrhodanid-Lösung oder Eisessig-, Salzsäure-Mischungen Uran-Spaltprodukte papierchromatographisch getrennt. Die ohne Gruppentrennung hergestellten Chromatogramme zeigen jedoch, daß sich die Flecke der einzelnen Elemente

¹³⁾ N. Matsuura, Japan Analyst 4, 243 [1955]; S. Nakano, Bull. chem. Soc. Japan 29, 219 [1956].

Zuschriften

Methylierung von Aminen durch Diazomethan unter Borfluorid-Katalyse

Von Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, Dr. W. RUNDEL und cand. chem. H. HUBER-EMDEN

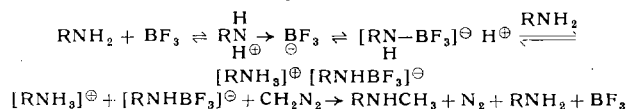
Institut für angewandte Chemie und Chemisches Institut der Universität Tübingen

Diazomethan wird überraschenderweise in Anwesenheit von Methylamin durch Borfluorid-ätherat nicht unter Polymethylen-Bildung zersetzt¹⁾. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs nach Verbrauch des Diazomethans lieferte neben unverändertem Methylamin dessen Methylierungsprodukte, Dimethyl- und Trimethylamin.

Weitere Versuche ergaben, daß diese Reaktion nicht auf Methylamin beschränkt ist, sondern sich allgemein zur Methylierung von Aminen der verschiedensten Konstitution anwenden läßt, z. B. Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Cyclohexylamin, Anilin, N-Methylanilin, Piperidin, Morphin, Phenylhydrazin usw. Geht man von primären Aminen aus, so erhält man meist Gemische aus methylierten sek. und dimethylierten tert. Aminen neben etwas unverändertem Ausgangsamin. Sekundäre Amine liefern die methylierten tert. Amine neben unverändertem Ausgangsprodukt. Die Ausbeuten an methylierten Produkten sind gut.

Zweckmäßig arbeitet man in reinen Aminen bzw. mit Amin-Lösungen in wasserfreien inerten Lösungsmitteln (Äther, Chloroform) und leitet zwischen -80°C und Zimmertemperatur Diazomethan gasförmig ein bzw. gibt es gelöst zu. Als BF₃-Zusatz genügen katalytische Mengen des Ätherats. Auch andere Bor-Verbindungen, z. B. Borsäureester des Trichloräthanolis sowie auch aluminiumorganische Verbindungen erwiesen sich als wirksam.

In Übereinstimmung mit Beobachtungen von R. Kuhn und Mitarbb.²⁾ über die Einwirkung von Diazomethan auf Aminosäuren und Th. Wieland und H. Peil³⁾ (Einwirkung auf wäßriges Ammoniak) nehmen wir an, daß auch in unserm Fall die eigentliche Methylierung an der Ammonium-Form – hier über Gleichgewichte mit teilweise dissoziierten BF₃-Amin-Komplexen – sich vollzieht:



Für das Vorliegen solcher Gleichgewichte spricht, daß stets Amin-Gemische erhalten werden, sowie, daß die Methode beim Diphenylamin, von dem keine stabilen BF₃-Komplexe bekannt sind, versagt. Damit ist zugleich die Grenze der Anwendbarkeit unserer neuen Methode aufgezeigt.

Die ausführlichen Ergebnisse werden in den Chemischen Berichten veröffentlicht. Eingegangen am 20. August 1957 [Z 504]

¹⁾ Eine Reaktion, die ohne Amin nahezu quantitativ, unter Umständen mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgt, s. H. Meerwein, diese Ztschr. 60, 78 [1948]; S. W. Cantor u. R. C. Osthoff, J. Amer. chem. Soc. 75, 931 [1953]. – ²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1333 [1937]; Chem. Ber. 83, 420 [1950]; 85, 38 [1952]. – ³⁾ Chem. Ber. 89, 2408 [1956].

Über Zinn-Acetylen-Verbindungen

Von Prof. Dr.-Ing. H. HARTMANN und Dipl.-Chem. H. HONIG

Anorganisch-Chemisches Institut der T. H. Braunschweig

Die symmetrischen Zinn-acetylen-Verbindungen der Formel (R)₃Sn-C≡C-Sn(R)₃ konnten durch Umsetzung von Tri-p-tolylzinnchlorid, Tri-o-tolylzinnchlorid, Tribenzylzinnchlorid und Tri-p-chlorphenyl-zinnbromid mit Acetylen-dimagnesiumdibromid in Chloroform oder mit Mononatriumacetylid in flüssigem Am-

moniak dargestellt werden. Es sind gut kristallisierende, luft- und feuchtigkeitunempfindliche Substanzen. Schmelzpunkte aus Petroläther:

Die quantitative Auswertung von Chromatogrammen, die nach dem hier beschriebenen Verfahren entwickelt wurden, dürfte für eine Reihe von Spaltprodukten ohne weiteres möglich sein, erfordert indessen jedoch weitere Arbeit.

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziert.

Eingegangen am 1. April 1957 [A 810]

moniak dargestellt werden. Es sind gut kristallisierende, luft- und feuchtigkeitunempfindliche Substanzen. Schmelzpunkte aus Petroläther:

(1,2-CH ₃ -C ₆ H ₄) ₃ Sn-C≡C-Sn(1,2-CH ₃ -C ₆ H ₄) ₃	143°C unkor.
(1,4-CH ₃ -C ₆ H ₄) ₃ Sn-C≡C-Sn(1,4-CH ₃ -C ₆ H ₄) ₃	149°C unkor.
(C ₆ H ₅ -CH ₂) ₃ Sn-C≡C-Sn(C ₆ H ₅ -CH ₂) ₃	94°C unkor.
(p-Cl-C ₆ H ₄) ₃ Sn-C≡C-Sn(p-Cl-C ₆ H ₄) ₃	191°C unkor.

Starkes Alkali spaltet die Verbindungen unter Acetylen-Verlust zu den Hydroxyden (R)₃SnOH. Die unsymmetrischen aliphatischen und aromatischen sowie substituierten aromatischen Zinn-acetylen-Verbindungen der Formel (R)₃Sn-C≡C-R' konnten durch Umsatz von Triphenyl-zinnchlorid, Triäthyl-zinnchlorid, Tri-p-tolylzinnchlorid und Tri-p-chlorphenyl-zinnbromid mit Phenylacetylen-magnesiumbromid in Chloroform erhalten werden.

Bei den aromatischen Verbindungen handelt es sich um gut kristallisierende Verbindungen, die aus Äthanol umkristallisiert wurden. Die aliphatische Verbindung ist eine wasserklare Flüssigkeit:

(C ₆ H ₅) ₃ Sn-C≡C-C ₆ H ₅	Fp = 62°C unkor.
(C ₂ H ₅) ₃ Sn-C≡C-C ₆ H ₅	Kp ₁₅ = 162°C unkor.
(1,4-CH ₃ -C ₆ H ₄) ₃ Sn-C≡C-C ₆ H ₅	Fp = 106°C unkor.
(p-Cl-C ₆ H ₄) ₃ Sn-C≡C-C ₆ H ₅	Fp = 132°C unkor.

Alle vier Verbindungen lassen sich wie die symmetrischen durch Alkali spalten. Eingegangen am 12. August 1957 [Z 502]

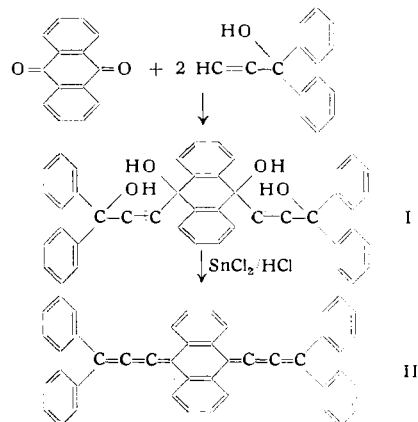
Synthese von Bis-Kumulenen Über das 9,10-Bis-(3,3-diphenyl-propadienyliden)-9,10-dihydro-anthracen

Äthinierungsreaktionen, IV. Mittel.¹⁾

Von Prof. Dr. W. RIED und Dipl.-Chem. G. DANKERT

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Ähnlich wie mit Acetylen und dessen monosubstituierten Derivaten²⁾ setzen sich Chinone mit Alkinolen um. So erhält man aus Äthinyl-benzhydrol und Antrachinon in Gegenwart von Li-amid in flüssigem Ammoniak 9,10-Dihydroxy-9,10-bis-[3-hydroxy-3,3-diphenyl-1-propinyl]-9,10-dihydro-anthracen (I), das mit SnCl₂·HCl in ein Bis-Kumulen reduziert wird, dessen Kumulen-Ketten



über ein Chinon-System miteinander in Konjugation und Resonanz stehen. Das 9,10-Bis-[3,3-diphenyl-propadienyliden]-9,10-dihydro-anthracen (II) bildet prachtvolle blauschwarze Kristalle mit grünem metallischem Oberflächenglanz vom Fp > 360°C, die in