

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 eingeengt, 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- α -glucuronsäure (VI), F_p 140–143 °C, als Rückstand. Das aus Essigester umkristallisierte Produkt hat F_p 145–146 °C, $[\alpha]_{D}^{25} -7,4$ (C = 2,34 Wasser). Durch Hydrolyse mit Oxalsäure ist daraus die freie α -Glucuronsäure zu erhalten^{33).}

4.) Darstellung von α -Glucosaminuronäure⁴²⁾

15 g α -Benzyl-N-carbobenzoxy- α -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 eingeengt. Die dabei sich ausscheidenden Schleimstoffe (Ausgangsmaterial) werden durch Schütteln mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 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.), F_p 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 α -Glucosaminuronäure X erhältlich.

5.) Trimethyolessigsäure 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 8 proz. 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 eingeengt und über einen basischen Austauscher (Lewatit MN, OH-Form) gegeben. Die Trimethyolessigsäure wird mit 30 proz. 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., F_p 210–213 °C.

6.) myo-Inosose-(2) aus myo-Inositol^{49, 62)}

7,5 g myo-Inositol 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 eingeengt, unter Kühlung mit einer Lösung von 8 g Phenylhydrazin und 1 g Na-acetat in 15 ml 50 proz. 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 eingeengt. Es wird heißes Methanol (25 ml) bis zur beginnenden Trübung zugefügt. Beim Erkalten scheidet sich myo-Inosose-(2) (2 g) in schönen Prismen ab. F_p 198 °C (Zers.).

7.) Oxydation von 3 α , 7 α , 12 α -Trihydroxy-cholansäure-methylester¹⁹⁾

200 mg Katalysator werden nach 1c in Essigester hergestellt und in einer Lösung von 410 mg 3 α , 7 α , 12 α -Trihydroxy-cholansäure-methylester 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 eingeengt. Der rohe Rückstand wird aus verd. Äthanol umkristallisiert und ergibt 290 mg 3-Keto-7 α , 12 α -dihydroxy-cholansäure-methylester (70 % d.Th.), F_p 173–175 °C.

Eingegangen am 11. März 1956 [A 798]

³³⁾ 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 ^{55}Fe -Präparaten angewendet²⁾. Die Radioaktivität läßt sich auch autoradiographisch nachweisen.

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

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

Bild 1 zeigt die mit einem Geiger-Müller-Zählrohr gemessene Aktivitätsverteilung und die Autoradiographie eines Chromatogramms der Elemente Zirkonium, Barium, Cäsium, Strontium, Cer, Indium und Cadmium, denen eine

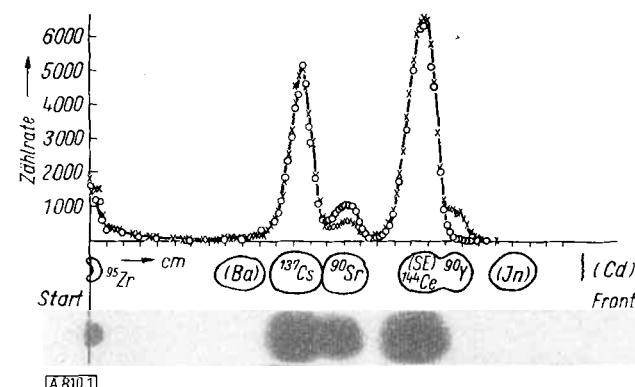


Bild 1

Aktivitätsverteilung und Autoradiographie eines mit ^{95}Zr , ^{137}Cs , ^{90}Sr (im Gleichgewicht mit seinem Folgeprodukt) und ^{144}Ce markierten Trägergemisches der 1. Gruppe, xxx direkt nach dem Chromatographieren und ooo 8 Tage später gemessen

Mischung der radioaktiven Isotope $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$, ^{137}Cs , $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ und ^{144}Ce zugesetzt war. Dem Gemisch inaktiver Träger der radioaktiven Isotope wurde auf dem Startfleck eine Phosphorsäure-Menge zugegeben, die ausreicht, um das Zirkonium zu fällen. Damit bleibt dieses Element fixiert und der Niederschlag adsorbiert auch das ^{95}Nb , während die anderen Ionen wandern und sich trennen. Es wurde aufsteigend in einem Gemisch von 40% 2n HCl, 30% Äthanol und 30% Methanol chromatographiert. Verteilung und Autoradiographie zeigen deutlich die Anwesenheit der zugesetzten radioaktiven Atomarten, die alle zu den nicht mit Schwefelwasserstoff fällbaren Uran-Spaltprodukten gehören. (Diese werden im folgenden als 1. Gruppe bezeichnet).

Das Chromatogramm wurde einmal unmittelbar nach der chromatographischen Trennung, ein zweites Mal acht Tage später, ausgezählt. Man erkennt aus dem Unterschied in der Aktivitätsverteilung über dem Strontium- und dem Yttrium-Fleck, daß im Gemisch der radioaktiven Atomarten ^{90}Sr und sein Folgeprodukt, das ^{90}Y , anwesend waren. Bei der ersten Messung ist der Yttrium-Fleck stärker aktiv als bei der zweiten, während die Verhältnisse beim Strontium umgekehrt liegen. Die Aktivität des ^{90}Y mit einer Halbwertszeit von 66 h ist im Zeitraum zwischen den beiden Messungen über dem Yttrium-Fleck abgeklungen und hat sich im Strontium entsprechend nachgebildet.

Zu den nicht mit Schwefelwasserstoff fällbaren, bei der Bestrahlung des Urans mit Neutronen auftretenden Elementen gehören auch Neptunium und Plutonium um. An welche Stelle der Chromatogramme das Plutonium wandert, konnte nicht bestimmt werden, da kein Plutonium verfügbar war. ^{239}Np ließ sich jedoch nach



Bild 2

Chromatogramm der 1. Gruppe mit inaktivem Trägergemisch und trrägerfreiem Neptunium sowie dazugehörige Autoradiographie

dem von Götte 1948^a) beschriebenen Verfahren aus bestrahltem Uran getrennt von allen Spaltprodukten gewinnen.

Um den Verbleib des Np festzustellen, wurde das inaktive Trägergemisch der in Rede stehenden Elemente auf der Startlinie des Papierstreifens aufgetragen, sodann eine ausreichende Np-Aktivität hinzugefügt und schließlich, wie üblich, etwas Phosphorsäure zugegeben. Das Chromatogramm und seine Autoradiographie (Bild 2) zeigen, daß das Neptunium vom Zirkoniumphosphat festgehalten wird und nicht wandert.

Untersuchungen an Spaltproduktgemischen aus der Kernspaltung

Bisher wurden ausschließlich Messungen an künstlich zusammengestellten Mischungen einiger bei der Uran-Spaltung auftretender radioaktiver Atomarten beschrieben. Die Methoden lassen sich jedoch auch auf jedes bei der Bestrahlung von Uran mit Neutronen anfallende Aktivitätsgemisch anwenden. Die folgenden Untersuchungen erstreckten sich auf Gemische, die nach Bestrahlungszeiten zwischen 6 Tagen und 3 Monaten vorlagen.

Um die Elemente der 1. Gruppe getrennt von den mit H_2S fällbaren Elementen (von nun an auch als 2. Gruppe bezeichnet) messen zu können, wurde das als Ammoniumuranat oder Uranoxyd bestrahlte Uran zunächst in Salzsäure aufgelöst und dann die H_2S -Gruppe mit Kupfer als Träger ausgefällt.

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 überschüssigen 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.

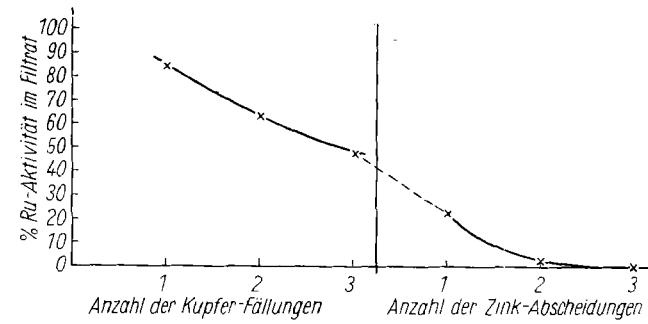


Bild 3
Abscheidung von trrägerfreiem ^{106}Ru durch Kupfersulfid und metallisches Zink aus saurer Lösung

Zur Ausfällung der mit Schwefelwasserstoff fällbaren Elemente wurden einige mg Yttrium, Lanthan, Cer und Zirkonium als Rückhalteträger zugesetzt. Barium und Strontium konnten als Träger nicht zugegeben werden da zu vermeiden war, daß durch Oxydation des Kupfersulfids in Spuren entstandenes Sulfat die Barium- und Strontium-Aktivität mit dem Sulfid-Niederschlag ausfällt.

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 , ^{144}Ce , ^{143}Cs , ^{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

^a) H. Götte, diese Ztschr. 60, 19 [1948].

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 verkocht und in der Hitze Wasserstoffperoxyd zugefügt, so ließ sich der Uran-Fleck mit Alizarin sichtbar machen.

Die so zum Chromatographieren vorbereitete Lösung wurde eingegossen 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 Kaliummeisen(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 Aktivitätsbestimmung 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% 2n 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⁾ anfärbt, ebenfalls mit Alizarin an. 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 Meßspaltes 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.

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

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

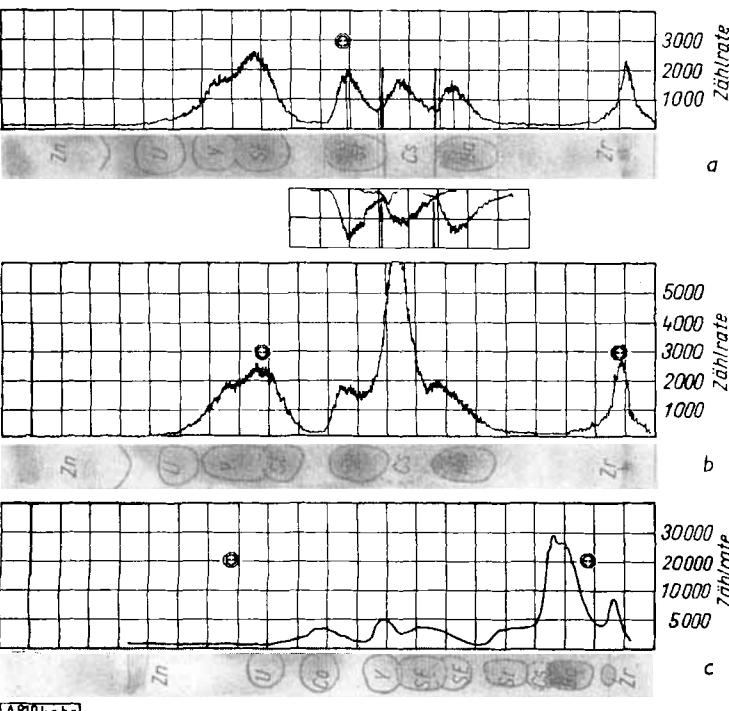


Bild 4

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% 2n HCl

Tabelle 1. Aufstellung der Spaltprodukte nach *W. Seelmann-Eggebert*

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 25 proz.

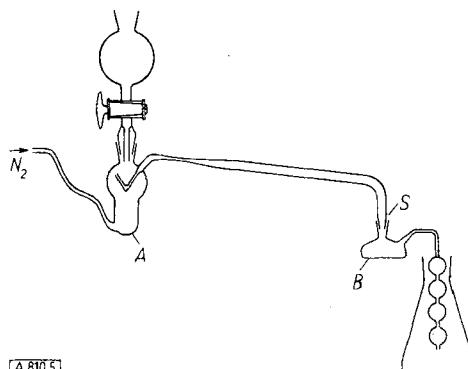


Bild 5
Apparatur zur Abdestillation des Rutheniums. Das Gefäß A hat ein Volumen von 1 cm³

Schwefelsäure sowie einer Spatelspitze Kaliumbromat versetzt und erhitzt. In B, das mit dem Kühlerteil durch den Schleif 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-Zählrohres 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).

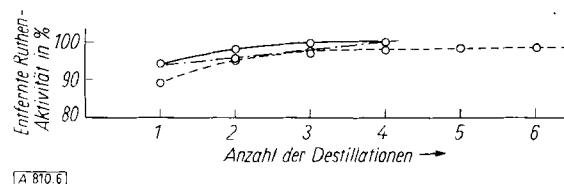


Bild 6
Abhängigkeit der Entfernung des Rutheniums von der Zahl der Destillationen

Bei Untersuchungen an Aktivitäten aus bestrahltem Uran wurde solange in Gegenwart von Trägern abdestilliert, bis keinerlei Aktivität mehr überging, 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

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

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.

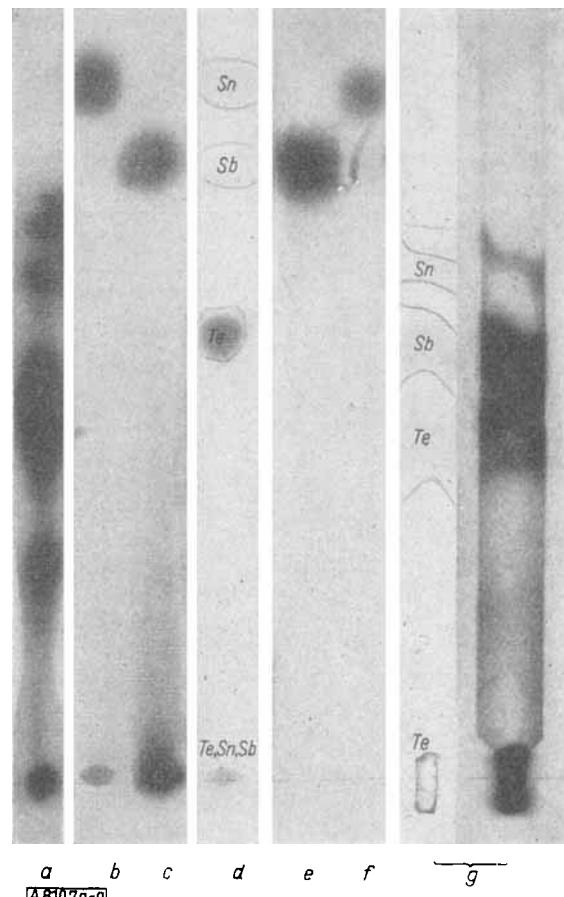


Bild 7
Autoradiographien von Chromatogrammen. a) trägerfreies ^{106}Ru ; b) Trägergemisch von Te, Sb und Sn, markiert mit ^{121}Sn ; c) Trägergemisch von Te, Sb und Sn, markiert mit ^{124}Sb ; d) Chromatogramm eines Trägergemisches von Te, Sb und Sn, markiert mit ^{121}Sn . e) Autoradiographien von Chromatogrammen des Trägergemisches von Te, Sb und Sn, markiert mit ^{121}Sn nach Reduktionsbehandlung mit Schwefelkohlenstoff und f) des Trägergemisches von Te, Sb und Sn, markiert mit ^{124}Sb nach Reduktionsbehandlung mit Schwefelkohlenstoff; g) Autoradiographie und Chromatogramm der Gruppe 2a. ^{131}Te , ^{132}Te , ^{123}Sn , ^{123}Sn , ^{128}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 ⁶⁾ 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. Burstall, G. R. Davies, R. P. Linstead u. R. A. Wells, J. chem. Soc. [London] 1950, 516.

Autoren beobachtet wurde⁸⁻¹¹). Wurde nämlich der noch feuchte Streifen des Trägergemisches 1 h einer Schwefel-dioxyd-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 erzielten Chromatogramms der mit ^{121}Sn und ^{124}Sb markierten Trägermischung zeigt Bild 8a.

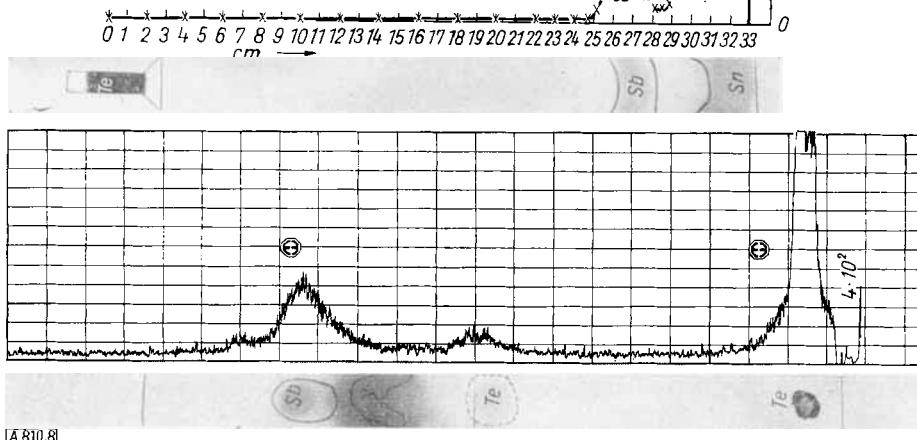


Bild 8

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 μg 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 Spalt-

produkte 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

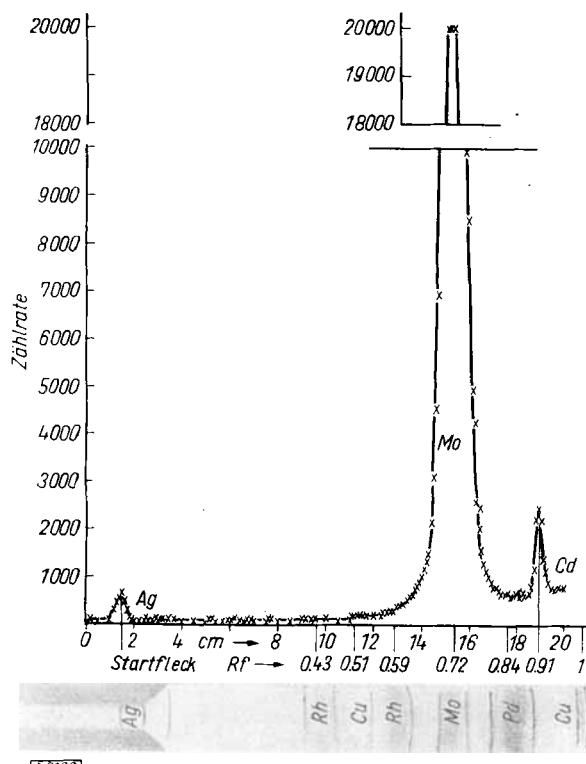


Bild 9

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 ^{109}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	40 % Äthanol	30 % Äthanol
	30 % Methanol	40 % Methanol	30 % Butanol
	40 % 2n HCl	20 % 2n HCl	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			0,43
(unterer Fleck)			0,51
Kupfer			0,54
Rhodium (oberer Fleck)			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.

