

FRITZ WEIGEL und KARL PÖTZL *)

**Über Nitratschmelzen als Lösungsmittel
in der analytischen Chemie und ihre Verwendung
für radiochemische Trennungen**

Aus der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität
München und der Physikalisch-Bioklimatischen Forschungsstelle München

(Eingegangen am 4. Juli 1962)

Die Anwendung von Alkalinitrat-Schmelzen anstelle wäßriger Lösungen in der analytischen Chemie wird beschrieben. In dem durch seinen niedrigen Schmelzpunkt von 132° besonders geeigneten Eutektikum des Systems $\text{LiNO}_3/\text{KNO}_3$ wird das Verhalten nahezu aller Elemente des Periodensystems untersucht und die Abscheidungstemperatur der Schwermetalloxide bei der thermischen Zersetzung der im Eutektikum gelösten Nitate bestimmt. Beispiele für analytische Trennungen werden angegeben und eine Arbeitsvorschrift für die Abtrennung radioaktiver Kernspaltprodukte aus atmosphärischem Staub („fallout“) wird mitgeteilt.

Die anorganisch-analytische Chemie benutzt für Trennungen und Bestimmungen in überwiegendem Maße Fällungsreaktionen aus wäßriger Lösung. Dabei treten in sehr vielen Fällen Niederschläge auf, die die Struktur oberflächenaktiver Gele besitzen und gelöste Stoffe absorbieren oder okkludieren, so daß manche Trennungen nicht ganz scharf werden und u. U. mehrfaches Umfällen erforderlich ist. Weiterhin treten viele aus wäßriger Lösung gefällte Niederschläge in feinverteilter, schlecht filtrierbarer Form auf oder peptisieren beim Auswaschen. Alle genannten Erscheinungen sind besonders dann sehr lästig, wenn es sich um die Abtrennung von Spurenelementen aus großen Mengen Ausgangsmaterial handelt, eine Aufgabe, die vor allem in der Radiochemie häufig aufzutreten pflegt.

Es liegt daher nahe, das Wasser durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen, in dem die genannten Übelstände nicht oder in wesentlich geringerem Umfang auftreten. Für diesen Zweck bieten sich vor allem Salzschnmelzen an. Niederschläge, die aus Salzschnmelzen im Verlauf einer Reaktion ausgefällt werden, sind im allgemeinen kristallin, da die erforderlichen hohen Temperaturen eine Kristallisation begünstigen.

In der analytischen Chemie haben Salzschnmelzen zwar z. T. sehr frühzeitig, aber bis in die jüngste Zeit nur begrenzte Anwendung gefunden (meist für den Aufschluß unlöslicher Stoffe). Erst die Kerntechnologie erkannte den Wert von derartigen Schnmelzen als Lösungsmittel, z. B. bei der Aufarbeitung von bestrahlten Brennstoff-

*) Teilauszug aus der Dissertat. von K. PÖTZL, Univ. München 1962.

elementen¹⁻³⁾. Es wurden infolgedessen zahlreiche Zustandsdiagramme solcher Salzschnmelzen untersucht^{4,5)}. Mit den analytischen Aspekten der Chemie geschmolzener Salze befaßten sich vor allem D. M. GRUEN und Mitarbb.⁶⁻¹⁰⁾, die in derartigen Schmelzen Absorptionsspektren, Ionenaustauschverhalten und Lösungsextraktionsverfahren untersuchten. Die Untersuchungen beschränkten sich jedoch nur auf wenige Elemente, ohne das gesamte Periodensystem zu erfassen. Es erschien daher von Interesse, ein geeignetes Salzschnmelzen-System dieser Art auf seine Eignung als Lösungsmittel in einem möglichst ausgedehnten Bereich des Periodensystems zu untersuchen und auf seine analytische Anwendbarkeit zu prüfen. Als besonders geeignet für derartige Versuche erwies sich ein $\text{LiNO}_3/\text{KNO}_3$ -Eutektikum mit 65 Mol-% KNO_3 , das bei 132° kongruent schmilzt, sowie ein $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ -Eutektikum aus je 50 Mol-% der beiden Komponenten, das bei 218° kongruent schmilzt. Wir bestimmten die Zersetzungstemperaturen der Nitrats einer möglichst großen Zahl von Elementen des Periodensystems und verwerteten sie in einzelnen Fällen für analytische Trennungen.

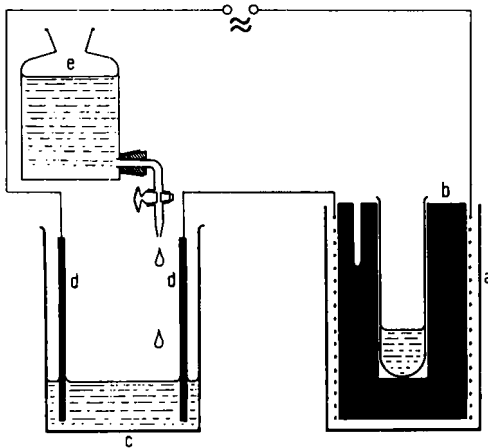
EXPERIMENTELLES

Gefäßmaterial. Für die Herstellung der Schmelzen wurden im allgemeinen Schalen und Tiegel aus Hartporzellan verwendet. In allen Fällen, in denen eine Beobachtung der Schmelze notwendig war, wurde Duran 50 oder Quarz verwendet, die sich beide sehr gut bewährten.

Herstellung des Schmelzgutes und Messung der Zersetzungstemperaturen. Das Schmelzgut wurde durch Eindampfen einer wäßrigen Lösung der jeweiligen Alkalinitrate und des zu untersuchenden Metallnitrats zur Trockne und vorsichtiges Aufschmelzen des trockenen Salzrückstandes hergestellt. Mit Hilfe einer besonderen Versuchsanordnung (Abbild. 1) war es möglich, diesen Herstellungsgang und die anschließende Messung der Zersetzungstemperatur in einem kontinuierlichen Arbeitsgang miteinander zu verbinden.

- 1) G. I. CATHERS, W. H. CARR, R. B. LINDAUER, R. B. MILFORD und M. E. WHATLEY, *Progress in Nuclear Energy, Series III, Process Chemistry*, Vol. 3, S. 307ff., Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris 1961.
- 2) *Reactor Fuel Processing. Technical Progress Review* (Herausgeber S. LAWROWSKI), Vol. 1 No. 1, S. 15ff.; No. 2, S. 12ff.; No. 3, S. 23ff.; No. 4, S. 15ff. [1958]; Vol. 2 No. 1, S. 20ff.; No. 2, S. 20ff.; No. 3, S. 18ff.; No. 4, S. 19ff. [1959], US Government Printing Office Washington.
- 3) J. M. JACOBS, Report TID-3312 [1958] (Nucl. Sci. Abstr. 13, 1571 [1959], Referat 11692); Report TID-3529 [1958] (Nucl. Sci. Abstr. 13, 1933 [1959], Referat 14389).
- 4) R. E. THOMA, Report ORNL-2548 (6. Nov. 1959) (Nucl. Sci. Abstr. 14, 359 [1960], Referat 2739).
- 5) J. E. RICCI, Report ORNL-2396 (19. Nov. 1958) (Nucl. Sci. Abstr. 13, 470 [1959], Referat 3584).
- 6) D. M. GRUEN, P. GRAF und SH. FRIED, XVI^e Congrès International de Chimie Pure et Appliquée, Memoires présentés à la Section de Chimie Minerale, Paris 1957, S. 319.
- 7) D. M. GRUEN, S. FRIED, P. GRAF und R. L. BETH, *Proceedings, 2nd International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva 1958, Vol. 28, S. 112 [1958].
- 8) D. M. GRUEN und R. L. MCBETH, *J. inorg. nuclear Chem.* 9, 290 [1959].
- 9) D. M. GRUEN, R. L. MCBETH, J. KODI und W. T. CARNALL, *Ann. New York Acad. Sci.* Vol. 79, Art. 11, 941 [1960].
- 10) N. M. ISAAC, P. R. FIELDS und D. M. GRUEN, *J. inorg. nuclear Chem.* 21, 152 [1961].

Die Anordnung besteht im wesentlichen aus einem Durangefäß a, das mit einer Innenheizwicklung ausgestattet und mit einer Schmelze aus $\text{LiNO}_3/\text{KNO}_3$ -Eutektikum als Heizbad gefüllt ist. In die Schmelze ist ein Aluminiumblock eingetaucht, der mit einer



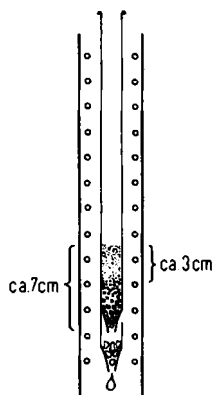
Abbild. 1
Versuchsanordnung zur
Herstellung des Schmelzgutes und
zur Messung der Zersetzungs-
temperatur

großen Mittelbohrung von 16 mm Durchmesser zur Aufnahme des aus Duran bestehenden Proberöhrchens und einer Bohrung von 8 mm Durchmesser für das Kontrollthermometer versehen ist. Der Aluminiumblock sorgt durch seine gute Wärmeleitfähigkeit für eine gleichmäßige Temperatur im ganzen Gefäß und ist zur Beobachtung der Probe mit einer durchgehenden Querbohrung von 6 mm Durchmesser versehen. Um eine stufenlose, gesteuerte Aufheizung zu ermöglichen, wird eine einfache Programmereinrichtung verwendet, die in den Heizstromkreis eingeschaltet ist. Sie liegt in Serie mit der Ofenwicklung und besteht im wesentlichen aus einem Glasaquarium c, in das zwei Kupferplatten d als Elektroden eingesetzt sind. Widerstand und Temperatur können durch Einlassen von CuSO_4 -Lösung aus der Flasche e eingestellt werden. Durch Variation der Elektrodenform und der Zulaufgeschwindigkeit läßt sich der Ofen nach einem beliebigen Programm steuern. Ein konstanter Temperaturwert läßt sich durch Einstellen einer bestimmten Höhe des Lösungsniveaus in c leicht erhalten.

Zur Herstellung und für die Untersuchung einer Schmelze wird die salpetersaure Probelösung in das Proberöhrchen b eingefüllt und der Al-Block auf 100° aufgeheizt. Das Gefäß a ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht mit der eutektischen Schmelze gefüllt. Sobald der Inhalt des Röhrchens b zur Trockne gedampft ist, was man durch Einblasen von Luft aus einer Kapillare stark beschleunigen kann, wird aus der Flasche e langsam CuSO_4 -Lösung in das Aquarium c eingelassen und so die Temperatur allmählich gesteigert, bis etwa 140° erreicht sind. Ist dies der Fall, so wird das Mantelgefäß a mit der $\text{LiNO}_3/\text{KNO}_3$ -Schmelze gefüllt, die vorher in einer Schale über der kleinstellten Bunsenflamme vorbereitet wurde. Durch weiteres Zutropfen von CuSO_4 -Lösung kann dann die Temperatur mit beliebiger Geschwindigkeit kontinuierlich gesteigert werden.

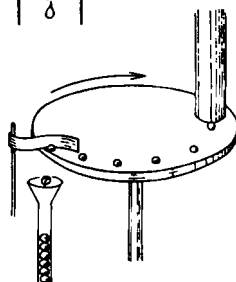
Die Anordnung erlaubt eine Beobachtung der Probe bis etwa 500° . Oberhalb dieser Temperatur beginnt sich die Alkalinitratschmelze unter O_2 -Entwicklung zu zersetzen. Nach Beendigung eines Versuches muß die Schmelze aus dem Mantelrohr entfernt werden, um ein Zerspringen des Rohres durch Volumenänderung der erstarrenden Schmelze zu vermeiden.

Filtration von Salzschnmelzen. Zum Abfiltrieren der aus Salzschnmelzen ausgeschiedenen Niederschläge diente eine besondere Filtereinrichtung (Abbild. 2). Sie besteht aus einem senkrecht stehenden Rohrofen aus Quarzglas, in den die eigentliche Filtersäule eingehängt wird. Unter dem Ofen ist eine mit regulierbarer Tourenzahl



Abbild. 2

Filtereinrichtung zum Abfiltrieren aus Salzschnmelzen
abgeschiedener Niederschläge

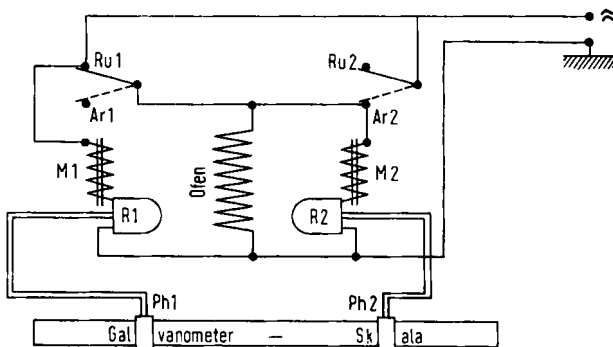


drehbare Scheibe aus rostfreiem Stahl zum Auffangen der ablaufenden Schmelztropfen horizontal angebracht. Die Filtersäule selbst ist ein unten zu einer Tropfdüse verengtes Duran- oder Quarzrohr und wird mit Quarzsand als Filtermedium beschickt. Dabei werden unmittelbar über der Düse gröbere Körner (ca. 1.5 mm Durchm.) eingefüllt, an die sich nach oben feinere Körnungen anschließen. Die oberste und feinste Schicht stellt das eigentliche Filter dar und besteht aus Sand mit einer durchschnittlichen Korngröße von ca. 0.1–0.15 mm. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt ca. 2–3 cm, die der gesamten Füllung 6–7 cm. Ein ungleichmäßiges Abtropfen der Schmelze durch unterschiedliche Belastung der Säule und durch die manchmal im Filter auftretenden Gasblasen wird mit Hilfe einer zweiten, nachgeschalteten Tropfdüse vermieden, die seitlich eine Öffnung zum Druckausgleich gegen die Atmosphäre hat. Der Raum zwischen den beiden Düsen wird, um ein Verspritzen fallender Tropfen zu vermeiden, mit einigen größeren Quarzkörnern gefüllt. Auf diese Weise erreicht man an der Spitze der zweiten Düse gleichmäßige Tropfengröße.

Zur Ausführung einer Filtration wird das Filterrohr in den Ofen gesetzt und auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Die Temperatur kann mittels einer noch zu beschreibenden Anordnung konstant gehalten werden, wobei das als Thermofühler benutzte Thermoelement direkt in die Filtermasse eingebettet werden kann.

Vorrichtung zur Temperaturregelung von elektrischen Öfen. Chemische Trennungen an geschmolzenen Salzen setzen die Existenz eines Temperaturbereiches voraus, in dem die abzutrennenden Elemente bereits unter Bildung unlöslicher Oxide vollständig abgeschieden sind, während die übrigen Bestandteile des zu trennenden Gemisches unzersetzt im Schmelzfluß gelöst bleiben müssen. Nur unter dieser Bedingung kann eine quantitative Trennung durch Filtration erfolgen.

Der Einhaltung dieses Temperaturbereiches, für die einzelnen Elemente durch eine systematische Untersuchung ermittelt, kommt daher entscheidende Bedeutung zu. Zur Lösung dieser Aufgabe haben wir deshalb eine photoelektrische Schalt- und Regulierung einrichtung zusammengestellt. Die Einrichtung arbeitet selbsttätig und ist allgemeiner Anwendung für ähnliche Aufgaben fähig. Ihre Funktion wird an Hand eines Schaltbildes (Abbild. 3) näher erläutert:



Abbild. 3. Schaltbild einer Vorrichtung zur Temperaturregelung elektrischer Öfen

Die Anordnung besteht aus zwei kleinen Photoelementen (Ph 1 und Ph 2), die auf der Skala des für die thermoelektrischen Temperaturmessungen verwendeten Lichtmarkengalvanometers verschiebbar angebracht sind und durch die Lichtmarke betätigt werden. Die Regelung erfolgt über zwei zugehörige empfindliche Relais. Diese bestehen je aus einer Elektronenröhre (R 1 und R 2) und einer Magnetspule (M 1 und M 2) mit Ruhe- und Arbeitskontakt (Ru 1 und Ru 2 bzw. Ar 1 und Ar 2). Das System arbeitet wie folgt: Ohne Spannung stehen die Anker der Magnetspulen in den Ruhestellungen Ru 1 und Ru 2. Beim Anlegen von Spannung fließt der Strom im Augenblick des Einschaltens über die Magnetspule M 1 und den Ruhekontakt Ru 1 in den Ofen, der damit zu heizen beginnt, und über den Arbeitskontakt Ar 2 durch die Magnetspule M 2. Hierdurch ziehen die Magnetspulen M 1 und M 2 an, und ihre Anker gehen in Stellung der Arbeitskontakte Ar 1 und Ar 2. Der Weg des Stromes über den Ruhekontakt Ru 1 ist damit zwar unterbrochen, der Ofen heizt aber über den jetzt eingeschalteten Arbeitskontakt Ar 2 weiter. Erreicht nun die Lichtmarke

Tab. 5. Analysenbeispiele zur Trennung der Kationenpaare Fe/Ni, Pb/Sn und Pb/Bi

Ausgangsstoffe			Zurückgewonnen nach Trennung durch therm. Zersetzung in KNO ₃ /LiNO ₃ -Eutektikum						Differenz 1. Stoff		Differenz 2. Stoff	
1. Stoff	mg	2. Stoff	mg	1. Stoff	mg	2. Stoff	mg	mg	%	mg	%	
Ni-Stahl (1.54% Ni)	200	Ni	3.08	—	—	Ni	3.0 (=1.5%)	—	—	—0.08	—0.04	
Fe ₂ O ₃	184	NiO	140.5	Fe ₂ O ₃	184.5	NiO	140.1	+0.5	+0.27	—0.4	—0.28	
Fe ₂ O ₃	12.5	NiO	201.8	Fe ₂ O ₃	12.6	NiO	201.7	+0.1	+0.8	—0.1	—0.5a)	
PbO	24.8	SnO ₂ ^{b)}	241.1	PbO	24.9	SnO ₂	220	+0.1	+0.4	—21.1	—8.8e)	
PbO	178	SnO ₂ ^{d)}	91.9	PbO	178.2	SnO ₂	92.2	+0.2	+0.11	+0.3	+0.33e)	
PbO	10	Bi ₂ O ₃	202.3	PbO	10.0	Bi ₂ O ₃	202.5	±0.0	±0.0	+0.2	+0.1	
PbO	268.1	Bi ₂ O ₃	33.7	PbO	268.4	Bi ₂ O ₃	33.8	+0.3	+0.11	+0.1	+0.3e)	

a) Ni-Bestimmungen im Filtrat als Ni-Dimethylglyoxim.

b) SnCl₂ + HNO₃: Sn-Gehalt als SnO₂ berechnet.c) Sn: Verdampfungsverlust. Cl-haltige Sn-Lösungen lassen sich nicht ohne Verlust mit HNO₃ eindampfen¹¹⁾. Der PbO-Niederschlag ist frei von Sn.d) Ni₂SnO₃: Sn-Gehalt als SnO₂ berechnet.

e) Alle Pb-Bestimmungen im Filtrat als Bleibromat.

Die + -Befunde sind auf einen geringen Alkaligehalt der Niederschläge zurückzuführen.

QUANTITATIVE BESTIMMUNG VON KATIONEN IN ALKALINITRAT-SCHMELZEN

Aus den Tabellen 1–4 lassen sich die Aussichten für den Erfolg chemischer Trennungen in Alkalinitrat-Schmelzen direkt ablesen. Es ergibt sich eine Vielfalt von Möglichkeiten, die bisher noch nicht erschöpfend untersucht werden konnte. Jedoch sei an einigen Beispielen die Eignung der Methode aufgezeigt.

Beispiel 1: Trennung Eisen/Nickel, Schmelztemperatur 200°, Dauer 10 Min.

Beispiel 2: Trennung Blei/Zinn, Schmelztemperatur 300°, Dauer 10 Min.

Beispiel 3: Trennung Blei/Wismut, Schmelztemperatur 350°, Dauer 10 Min.

Die Schmelzen wurden in der bereits beschriebenen Vorrichtung (Abbild. 1) hergestellt, doch wählten wir für die Weiterverarbeitung des Schmelzgutes eine vereinfachte Technik. Da nämlich die abgeschiedenen Oxide der Metalle Fe, Sn und Bi auch in Wasser unlöslich sind, konnte der erstarrte Schmelzkuchen in Wasser gelöst und die Trennung durch Filtration der Lösung über ein gewöhnliches Papierfilter erreicht werden. Im Filtrat und im abfiltrierten Niederschlag wurden dann die getrennten Bestandteile nach herkömmlichen naß-chemischen Verfahren gesondert bestimmt. Die Ergebnisse von Beleganalysen enthält Tab. 5.

QUANTITATIVE GESAMTANALYSE VON KERNSPALTPRODUKTEN IM „FALLOUT“

Die besondere Eignung geschmolzener Salze als Lösungsmittel für analytische Aufgaben der Radiochemie wurde bereits in der Einleitung erwähnt. Es lag daher nahe, die bei der Untersuchung von Alkalinitrat-Schmelzen gewonnenen Erkenntnisse für die Lösung eines speziellen Problems der Radiochemie, nämlich für die Bestimmung der Kernspaltprodukte im „fallout“ zu verwerten. Es ließ sich dabei ein Verfahren ausarbeiten, das eine routinemäßige Durchführung von Gesamtanalysen aller wichtigen Strahler in ein und derselben Probe gestattet. In der Literatur werden zwar von einigen Autoren Trennungsgänge für die in Kernspaltprodukten auftretenden Radionuklide angegeben, doch sind die Vorschriften meist auf spezielle Anwendungsgebiete (z. B. Wasseranalysen) beschränkt und für einen routinemäßigen Gebrauch zu langwierig und schwierig in der Durchführung^{12–16}. Wohl hauptsächlich aus diesem Grund beschränken sich die auf diesem Gebiet tätigen Institute in der Regel auf die Bestimmung von 1–2 Elementen (meist ⁹⁰Sr und ¹³⁷Cs). Chemisch-radiometrische Gesamtanalysen sind jedenfalls nicht bekannt geworden¹⁷.

Für die Durchführung der Analysen stellten sich folgende Probleme: Die mit den Luftströmungen der Atmosphäre mitgeführten Kernspaltprodukte sind praktisch in allen Fällen an den atmosphärischen Staub angelagert. Es wurde festgestellt, daß dieser zum überwiegenden Teil aus Mineralien kristalliner Gesteine besteht, wie sie

¹¹) R. FRESENIUS, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, Braunschweig 1898.

¹²) M. ISHIBASHI, S. OKADA und S. SHIMIZU, Bull. Inst. chem. Res., Kyoto Univ. 1954, 44.

¹³) E. A. C. CROUCH und G. B. COOK, J. inorg. nuclear Chem. 2, 223 [1956].

¹⁴) W. HERBST, H. LANGENDORFF, K. PHILIPP und K. SOMMERMEYER, Atomkernenergie 2, 357 [1957].

¹⁵) E. L. GEIGER, Analytic. Chem. 31, 806 [1959].

¹⁶) T. T. SHUGARA, H. J. JAMES und E. J. TROIANELLO, Analytic. Chem. 31, 44 [1959].

¹⁷) Sonderausschuß Radioaktivität, Zweiter Bericht, Verl. Thieme, Stuttgart 1959.

in den Zentralalpen und in der Sahara vorkommen. Der Analysengang mußte deshalb nach den Gesichtspunkten der Silicatanalyse ausgearbeitet werden und erforderte die Berücksichtigung der im Gesteinsstaub enthaltenen natürlichen Radioelemente (^{40}K , Ra, Th, U). Diese Notwendigkeit brachte andererseits den Vorteil, daß die Analysenmethode ohne wesentliche Änderungen auch Bestimmungen der Radionuklide in anderen Ausgangssubstanzen erlaubt, wie z. B. in Gletscherrückständen, Pflanzenaschen und Tierorganen.

Vom Zeitpunkt der Kernexplosion bis zur Ablagerung der Spaltprodukte und Probenahme ist in der Regel ein längerer Zeitraum verstrichen. Durch eine Gesamtanalyse sind daher nur langlebige Nuklide und deren Tochterprodukte zu erfassen¹⁸⁾. Es sind dies hauptsächlich:

Einige Radionuklide der Lanthaniden, nämlich ^{144}Ce (285 Tage) — ^{144}Pr (17 Min.), ^{147}Pm (2.65 Jahre) und ^{151}Sm (80 Jahre), das Erdalkalinuklid ^{90}Sr (28 Jahre) mit seiner Tochtersubstanz ^{90}Y (64.8 Std.) sowie das Alkalinuklid ^{137}Cs (30 Jahre) mit seiner Tochtersubstanz ^{137}Ba (2.6 Min.).

Mit den Lanthaniden zusammen wird auch etwa vorhandenes Thorium aus dem Gesteinsstaub mit abgeschieden. Bei den Erdalkalien wurde regelmäßig eine Aktivität auf Barium als Träger mit abgeschieden, die noch nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Sie enthält in jedem Fall das aus den Mineralien stammende Radium, wahrscheinlich aber auch Mesothorium I = ^{228}Ra (6.7 Jahre).

Die Untersuchungen mußten mit möglichst kleinen Mengen der inaktiven Schwester-elemente als Träger durchgeführt werden, um die Selbstabsorption in den zur Auszählung bestimmten Endfällungen gering zu halten. Die hierfür notwendige scharfe Trennung der in ihrer Größenordnung stark unterschiedlichen Nuklidfraktionen wurde durch Anwendung von Alkalinitrat-Schmelzen als Reaktionsmedium erreicht.

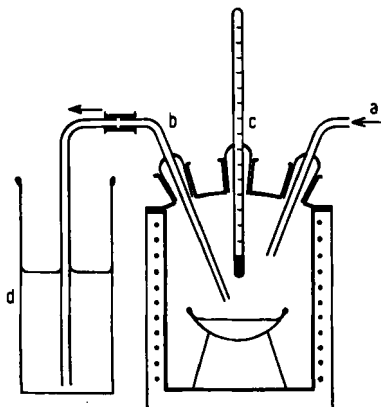
DURCHFÜHRUNG DER ANALYSEN

Für die rationelle Ausführung der Analysen waren — neben der Anwendung der Alkalinitrat-Schmelzen — einige technische Kunstgriffe von entscheidender Bedeutung, die im folgenden kurz erläutert seien.

1. *Eindampfen saurer Lösungen.* Um das zeitraubende Eindampfen der salpetersauren Probelösungen für die Herstellung der Nitratschmelzen zu erleichtern, wurde eine einfache Vorrichtung zusammengestellt, die diesen Vorgang selbsttätig über Nacht ausführte (Abbild. 4). Ein mit Schliff-tuben versehenes Gefäß aus Jenaer Geräteglas G 20 wurde mit einer elektrischen Heizwicklung und mit je einem Gaszuleitungs- (a) und -ableitungsrohr (b) ausgerüstet. Es kann auch ein kleiner, heizbarer Exsikkator verwendet werden. Zur Temperaturregelung dient ein eingebautes Kontakt-thermometer (c). Die Funktion des Gerätes ist aus der Abbildung ersichtlich. Durch das Rohr a wird aus einer kleinen Membranpumpe, wie sie zur Belüftung von Aquarien dient, Luft eingeleitet. Die Schale mit der einzudampfenden Lösung steht auf einem Dreifuß aus Glas dicht unter der Mündung des Ableitungsrohres b. Wird das Gefäß nun beheizt, so strömen die Säuredämpfe mit der entweichenden Luft durch

¹⁸⁾ H. F. HUNTER und N. E. BALLOU, *Nucleonics* [New York] 9, Nr. 5, C 2—C 7 [1951].

b in das vorgelegte Gefäß mit Wasser (d), in dem die Säure absorbiert wird. Die Temperatur wird mit Hilfe des Kontaktthermometers c so eingestellt, daß jegliches Spritzen der Lösung sicher vermieden wird. Das Gerät arbeitet ohne Aufsicht, auch über Nacht. Ein Abzug ist nicht nötig.



Abbild. 4
Vorrichtung zum selbsttätigen Eindampfen
saurer Lösungen

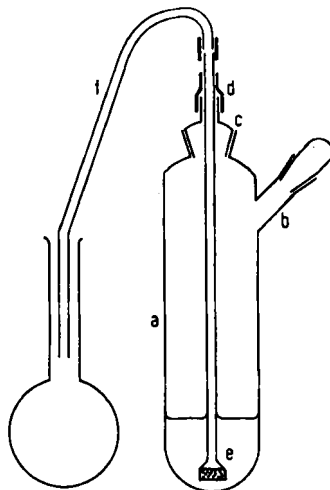
2. *Umgekehrte Filtration.* Zur Abtrennung der Erdalkalien diene ein einfaches Gerät, das sich allgemein gut zur Isolierung kleiner Niederschlagsmengen eignet. Die quantitative Abtrennung solcher Niederschläge aus Lösungen durch Zentrifugieren oder Abnutschen führt oft zu Unannehmlichkeiten durch Hängenbleiben oder Kriechen der Niederschläge an der Gefäßwand. Auch ist die Behandlung luftempfindlicher oder hygroskopischer Fällungen erschwert, wenn nicht unmöglich.

Als Beispiel diene die Trennung des Bariums, Strontiums und Calciums durch Fällung von Ba und Sr als Nitrate aus 80-proz. Salpetersäure, wobei Ca in Lösung bleibt. Wird ein solcher Nitratsniederschlag von der Ca-haltigen Säure abfiltriert, so entstehen, besonders bei kleinen Mengen, leicht Fehler, weil die hochprozentige Säure aus der Luft Wasser anzieht, sich verdünnt und den Niederschlag teilweise wieder auflöst. Zudem ist das Arbeiten mit der rauchenden Säure unangenehm und erfordert einen guten Abzug. Diese Schwierigkeiten lassen sich auf einfache Weise vermeiden durch Anwendung eines Fällungs- und Filtrationsrohres gemäß Abbild. 5.

Das reagenzglasförmige Rohr (a) besitzt einen seitlichen Tubus (b) zum Einfüllen der Lösung und ist an seinem oberen Ende mit einem verjüngten Schliffstopfen (c) verschlossen. Durch die Verjüngung ist mit einem Gummischlauch ein Filterstäbchen nach EMICH (d) mit einer Fritte G4 eingeführt. An das Filterstäbchen wird ein Rohr vom gleichen Durchmesser (f) angeschlossen.

Zur Trennung der Erdalkalien füllt man die Lösung bei hochgezogenem Filterstäbchen in das Gefäß a, gibt rauchende Salpetersäure (98-proz.) zu, bis die Konzentration 80% erreicht ist, und kühlt in kaltem Wasser einige Minuten zur Vollendung der Fällung. Dann schiebt man das Filterstäbchen an den tiefsten Punkt des Gefäßes a und gibt über ein kleines Trockenrohr durch den Stutzen b einen leichten Überdruck auf das Gefäß. Die Ca-haltige Lösung wird durch die Rohre d und f herausgedrückt und in einem kleinen Kolben aufgefangen, während Ba und Sr als Nitrate zurück-

bleiben. Durch Nachfüllen von 80-proz. Salpetersäure und Fortsetzung der Überdruckfiltration wird ausgewaschen. Eine bei viel Ca notwendige Wiederholung der Fällung erreicht man durch Hochziehen des Rohres d und Einsaugen von etwas destilliertem Wasser durch f und d. Dazu wird b kurzzeitig an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Durch das Rücksaugen wird das Filterstäbchen ausgewaschen und man



Abbild. 5
Vorrichtung zur umgekehrten Filtration
kleiner Niederschlagsmengen

erhält eine Lösung im Gefäß a, die in gleicher Weise erneut gefällt werden kann. Zuletzt kann noch einmal mit wasserfreiem Äther/Äthanol nachgewaschen werden. Während der Filtration kann man das Rohr sich selbst überlassen und andere Arbeiten verrichten. Auch ist trotz der rauchenden Salpetersäure kein Abzug nötig. Die gleichzeitige Verarbeitung mehrerer Proben mit parallel betriebenen Filtergefäßen bedeutet eine weitere Zeitersparnis.

Die nun noch erforderliche Trennung Ba/Sr wird, ohne die Lösung aus dem Gefäß zu entfernen, mit der gleichen Arbeitstechnik nach einem von GLENDENIN¹⁹⁾ angegebenen Verfahren ausgeführt. Sie beruht auf der Unlöslichkeit von BaCl_2 in einem Gemisch aus konz. Salzsäure und Äther (5:1), in dem SrCl_2 löslich ist. Nach Entfernung des Calciums in der beschriebenen Weise löst man durch Rücksaugen, wie angegeben, die Nitrats des Ba und Sr mit 4–5 ml Wasser in das Gefäß zurück. Dann fügt man 25 ml der HCl /Äther-Mischung zu und kühlt in kaltem Wasser. BaCl_2 fällt aus und wird durch Überdruckfiltration von der verbleibenden Sr-Lösung getrennt. Auch hier kann eine Wiederholung der Trennung notwendig sein. Nähere Angaben über die Methode finden sich in einer Arbeit von J. KOOR²⁰⁾.

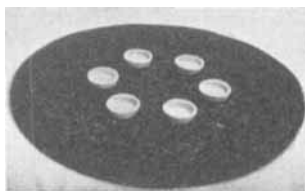
3. *Filterschälchen zur Auszählung aktiver Niederschläge.* Die Auszählung aktiver Niederschläge unter Fensterzählrohren wird bisher meistens auf kleinen runden Papier- oder Kunststoff-Filtern vorgenommen. Zum Filtrieren werden mehrteilige Nutschen verwendet, in die solche Filter eingespannt werden können. Diese Art der

¹⁹⁾ L. E. GLENDENIN in *Radiochemical Studies: The Fission Products*, C. D. CORYELL und N. SUGARMAN, Eds. NNES-IV-9 Part 3, S. 1460, McGraw Hill, New York 1951.

²⁰⁾ *Analytic. Chem.* 30, 532 [1958].

Messung hat jedoch zwei Nachteile: Einmal ist es schwer, alle Substanz auf das Filter zu bringen (ohne Verluste an der Wand der Nutsche), und zweitens lassen sich Papierfilter nicht so genau wägen, wodurch die Bestimmung der chemischen Ausbeute leidet.

Es wurden deshalb Porzellan-Filtertiegel etwa 7 mm über der Filterplatte abgeschnitten und plangeschliffen. Die erhaltenen flachen Schälchen (Abbild. 6) können genau gewogen werden und eignen sich gut zur Filtration kleiner Niederschlagsmengen. Einen kleinen Nachteil bedeutet allerdings die durch den Kaliumgehalt des Porzellans bedingte geringe Eigenaktivität, die durch Nullmessung jedes Schälchens berücksichtigt werden muß. Sollen die Schälchen mehrfach verwendet werden, so ist darauf zu achten, daß man nur solche Fällungen darauf abfiltriert, die sich leicht durch Lösen wieder entfernen lassen.



Abbild. 6
Filterschälchen aus abgeschnittenen
Porzellan-Filtertiegeln zur Auszählung
aktiver Niederschläge

Zufällig stimmen die Abmessungen der gewöhnlichen Filtertiegel etwa mit dem Durchmesser üblicher Fensterzählrohre überein. Sie passen daher auch gut in die zugehörigen automatischen Probenwechsler. Die Schälchen lassen sich mit bestem Erfolg bei allen Auszählungen aktiver Niederschläge verwenden.

ARBEITSVORSCHRIFT FÜR DIE BESTIMMUNG VON AKTIVITÄTEN IM „FALLOUT“

1. *Aufschluß:* Je nach der zur Verfügung stehenden Probemenge werden 100 mg bis 1 g der Untersuchungssubstanz in einen Platintiegel eingewogen. Als Träger für die Radionuklide werden genau 30 mg Cer(III)-oxalat (entspr. 15.45 mg Ce), 33.7 mg Strontiumcarbonat (entspr. 20 mg Sr), 21.6 mg Bariumcarbonat (entspr. 15 mg Ba) und 14.7 mg Cäsiumnitrat (entspr. 10 mg Cs) zugefügt und der Tiegelinhalt mit der zehnfachen Menge Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen. Nach völliger Zersetzung wird die Schmelze im Tiegel durch Umschwenken an der Wand verteilt und abgekühlt.

2. *Lösen und Eindampfen:* Der Tiegel mit Inhalt wird in eine Platinschale gebracht, 50 ml Wasser und 20 ml konzentrierte Salpetersäure zugegeben und nach Bedecken der Schale mit einem Uhrglas die Schmelze aus dem Tiegel gelöst. Nach dem Lösen werden Tiegel und Uhrglas in die Schale abgespült und entfernt. Die entstandene salpetersaure Lösung wird in der Eindampfapparatur (Abbild. 4) oder auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Die Entfernung letzter Wasser- und Säurereste aus dem Salzrückstand kann durch Zusatz von 5–10 ml Propylalkohol beschleunigt werden. Die hierbei auftretende teilweise Oxydation des Alkohols unter Stickoxidentwicklung stört nicht.

3. *Nitratschmelze:* Dem trockenen Tiegelinhalt werden 10 g Kaliumnatriumnitrat²¹⁾ zugesetzt und die Masse durch vorsichtiges Anheizen mit der freien Flamme zum Schmelzen gebracht. Sobald ein gleichmäßiger Schmelzfluß erzielt ist, wird etwa 1 g Ammoniumnitrat

²¹⁾ Aus den Ergebnissen in Tabelle 1–4 ergibt sich für die hier auszuführende Trennung der Erdalkalien von den Lanthaniden und von den Metallen Al, Ti und Fe eine Arbeitstemperatur von 350–400°C. Es konnte deshalb an Stelle von $\text{LiNO}_3/\text{KNO}_3$ das billigere Eutektikum $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ (Schmp. 218°) verwendet werden.

vorsichtig zugefügt und durch Umschwenken gleichmäßig verteilt. Hierdurch lösen sich etwa gebildete basische Salze (Mg). Die Temperatur wird nun weiter gesteigert, um den Überschuß an Ammoniumnitrat weitgehend wieder abzuräumen. Es sollen dabei etwa 300 bis 400° erreicht werden. Man kann hierzu die Schale in einen auf diese Temperatur beheizten Ofen einsetzen, doch genügt bei einiger Übung auch ein Erhitzen über einer Bunsenflamme von Hand.

4. *Abscheidung des Mangans:* Da Mangan in der Nitratschmelze nicht quantitativ abgeschieden wird, setzt man während des Abkühlens — kurz vor dem Erstarrungspunkt — etwa 100 mg feingepulvertes Natriumperjodat zu der Schmelze und löst unter Umschwenken. Das gesamte Mangan wird dadurch als MnO_2 gefällt.

5. *Abkühlung und Lösen der Schmelze:* Man läßt die Masse noch 1–2 Min. lang eben im Fluß und läßt dann erstarren. Nun gibt man etwa 50 ml Wasser zu und löst durch mäßiges Erwärmen den Schmelzkuchen auf.

6. *Kochen der Lösung mit Ammoniumacetat:* Zur Vermeidung von Kolloidbildung (Al) wird die Lösung unter Zusatz von 1 g Ammoniumacetat und 2–3 Tropfen Ammoniaklösung kurz aufgekocht. Sie soll einen pH-Wert von etwa 5 besitzen (Kontrolle mit pH-Papier). Bei manganreichen Proben ist es zweckmäßig, hier noch einmal etwas Perjodat zuzufügen. Eine dabei auftretende Permanganatbildung läßt sich durch ein paar Tropfen Alkohol verhindern. Bei Unterlassung dieses Schrittes wurde beobachtet, daß sich geringe Mengen Aluminium kolloidal lösen und bei der nun folgenden Filtration als Trübung mit durchs Filter laufen.

7. *Filtration:* Die heiße Lösung wird nun durch ein dichtes Papierfilter (Blauband) abfiltriert und mit heißer 3-proz. Natriumnitratlösung mehrmals gut ausgewaschen. In dem auf dem Filter verbleibenden Niederschlag (N 1) sind enthalten: Fast das gesamte SiO_2 , die Metalle Fe, Al, Ti, Mn und die Seltenen Erden, sowie aus dem begleitenden Gesteinstaub stammendes Th und U. Im Filtrat (L 1) befinden sich: Spuren SiO_2 , Erdalkalien und Alkalien.

8. *Weiterverarbeiten des Niederschlags N 1:* Da sich der Niederschlag nur sehr schwer in Salzsäure lösen läßt, ist es besser, ihn mit dem Filter in einem Platintiegel zu veraschen und aus dem Rückstand durch zweimaliges Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure die Kieselsäure zu entfernen und schließlich durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat die zurückbleibenden Metalloxide aufzuschließen. Der Aufschluß wird, notfalls unter Zusatz von Salzsäure, in Wasser gelöst. An der Wand der Platinschale hängengebliebene Reste des Niederschlags löst man in wenig konzentrierter Salzsäure und fügt sie hier zu. Aus der erhaltenen klaren Lösung erfolgt nunmehr die Isolierung der Seltenen Erden als Oxalate.

9. *Doppelte Fällung der Seltenen Erden als Oxalate:* Man stellt hierzu mit Ammoniumacetat und Essigsäure etwa den pH-Wert 3 ein und setzt eine Lösung von 5 g Ammoniumoxalat und 2 g Oxalsäure in wenig heißem Wasser zu. Dann läßt man sie in der Wärme (ca. 50°) einige Stdn. stehen. Der entstandene Niederschlag enthält die Seltenen Erden (und Th), die übrigen Metalle bleiben in Lösung (auch U). Der Niederschlag wird auf einem Blaubandfilter abfiltriert, in wenig heißer Salzsäure (1 : 1) gelöst und die Fällung unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Das Filtrat wird verworfen. Den nun reinen Oxalatniederschlag saugt man auf einem gewogenen Filterschälchen (Abbild. 6) ab, trocknet bei etwa 120° und bestimmt zur Ermittlung der chemischen Ausbeute das Gewicht. Anschließend wird die Aktivität gemessen.

Ist auf Thorium Rücksicht zu nehmen, so wird dieses aus dem ersten Oxalatniederschlag durch Jodatfällung in bekannter Weise abgetrennt²²⁾.

²²⁾ F. S. GRIMALDI, I. MAY, M. H. FLETCHER und J. TITCOMB, Collected Papers on Methods of Analysis for Uranium and Thorium. Geological Survey Bulletin 1006, Washington 1954.

Man löst den Niederschlag in heißer Salpetersäure (1:1), entfernt den größten Teil der Säure durch Eindampfen, verdünnt bis auf einen HNO_3 -Gehalt von etwa 10% und fällt unter Zusatz von 20 mg Zirkonium als Träger mit 10 ml gesätt. Natriumjodatlösung das Thorium aus. Die Fällung ist zu wiederholen. Aus den Filtraten scheidet man die Seltenen Erden durch Kochen mit Ammoniak und Ammoniumchlorid als Hydroxide ab, löst in Salzsäure und führt die zweite Oxalatfällung wie angegeben durch.

10. *Trennung der Erdalkalien von den Alkalien in Lösung L 1:* Die unter 7. erhaltene Lösung (L 1) wird mit 5 g Natriumcarbonat zum Kochen erhitzt und bis zur völligen Austreibung des Ammoniaks weitergekocht. Die Erdalkalicarbonate fallen dabei in gut filtrierbarer Form aus der Lösung aus. Bei Proben, die arm an Calcium sind, werden vor dem Kochen etwa 50 mg Ca (als Chlorid) in die Lösung gegeben, um eine vollständige Abscheidung des Ba und Sr zu erreichen. Den Niederschlag (N 2) trennt man über ein kleines Weißbandfilter ab und wäscht ihn mit heißer 1-proz. Natriumcarbonatlösung aus. Er enthält die Erdalkalien. Das Filtrat (L 2) wird zur Bestimmung des Cäsiums aufbewahrt.

11. *Isolierung von Strontium und Barium aus dem Erdalkaliniederschlag:* Der Niederschlag der Erdalkalicarbonate (N 2) wird mit möglichst wenig verdünnter (1:3) heißer Salpetersäure gelöst und die Lösung in das Filtergefäß nach Abbild. 5 übergeführt. Man wäscht 3–4 mal mit der gleichen Säure nach. Das Filterstäbchen ist dabei hochzuziehen. Es sollte nicht mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Aus einer Pipette läßt man nun soviel rauchende Salpetersäure (98-proz.) zutropfen, daß eine Gesamtkonzentration von 80% erreicht wird, wobei man die nötige Säuremenge aus dem HNO_3 -Gehalt und dem Volumen der Lösung errechnet. Das Zutropfen soll langsam unter vorsichtigem Umschwenken und unter Kühlung mit kaltem Wasser erfolgen. Ist alle Säure im Gefäß, so wird dieses verschlossen und etwa 15 Min. lang weiter gekühlt. Barium und Strontium scheiden sich als kristalline Nitrate ab, größtenteils am Boden des Gefäßes, während Calcium und Magnesium in Lösung bleiben. Nunmehr schiebt man das Filterstäbchen bis auf den Boden des Gefäßes herunter und schließt an den seitlichen Stutzen des Gefäßes über ein Trockenrohr eine geeignete Druckluftquelle an. Die Lösung wird durch das Filterstäbchen herausgedrückt und aufgefangen. Die ausgefallenen Nitrate bringt man anschließend durch Hochziehen des Filterstäbchens und Einsaugen von etwas Wasser wieder in Lösung und wiederholt die Trennung. Bei sehr hohem Calciumgehalt kann eine dritte Wiederholung erforderlich sein. Die nun noch ausstehende Trennung des Strontiums vom Barium wird sofort abgeschlossen. Man löst wie oben die Salze durch Rücksaugen von 4–5 ml Wasser bei hochgezogener Fritte wieder auf, setzt 25 ml eines Gemisches von konz. Salzsäure und Äther (5:1) zu und kühlt 5 Min. in kaltem Wasser. Das Barium kristallisiert als Chlorid aus, während das Strontium in Lösung bleibt. Zur restlosen Abscheidung der Bariumaktivität werden nun noch genau 5 mg Ba (als Chlorid gelöst in 1 ml Wasser) zugefügt. Hierdurch erhöht sich die Barium-Trägermenge auf insgesamt 20 mg. Man kühlt weitere 5 Min. unter Umschwenken zur Ausscheidung der zweiten Bariumfraktion und entfernt schließlich die das Strontium enthaltende Lösung durch das Tauchrohr. Nachgewaschen wird zweimal mit je 10 ml Äther/Salzsäure. Im Rückstand wird das Barium durch Lösen mit Wasser, Fällung mit Natriumcarbonat und Abfiltrieren auf einem gewogenen Filterschälchen quantitativ bestimmt. Anschließend wird die β - und γ -Aktivität gemessen. Etwa vorhandenes Radium ist mit in dieser Fraktion enthalten (vgl. S. 197).

Die aufgefangene Strontiumlösung wird mit Wasser verdünnt, zur Entfernung von Äther und Salzsäure bis auf einen kleinen Rest eingedampft und zur Reinigung des ^{90}Sr von nachgebildetem ^{90}Y unter Zusatz von 20 mg Eisen(III)-chlorid (als Träger für Y) mit Ammoniak gefällt und filtriert. Die Zeit dieser Trennung wird notiert. Im Filtrat bestimmt man das Strontium als Carbonat in der gleichen Weise wie vorher das Barium und mißt die Aktivität.

12. *Bestimmung des Cäsiums:* Das unter 10. erhaltene Filtrat (L 2) wird etwas eingedampft, mit der gleichen Menge konz. Salzsäure versetzt und 1 g Wolframatokieselsäure, gelöst in wenig Wasser, zugefügt. Das Cäsium fällt beim Stehenlassen über Nacht als feinpulveriges Cäsium-wolfratosilicat aus, das jedoch noch etwas mitgerissenes Kalium enthält.

Man löst den Niederschlag deshalb nach Filtration über ein Blaubandfilter in wenig Natronlauge, bringt ihn mit Salzsäure auf etwa 5n HCl und wiederholt die Fällung. Nach erneutem Lösen in wenig Natronlauge scheidet man aus der alkalischen Flüssigkeit durch überschüss. Natrium-tetraphenylboranat-Lösung („Kalignost“) das Cäsium quantitativ aus und bestimmt auf einem Filterschälchen Ausbeute und β -Aktivität.

Steht genügend Analysensubstanz zur Verfügung, so ist es einfacher, das Cäsium in einer gesonderten Probe zu bestimmen. Man schließt hierzu die Probe unter Zusatz von 10 mg Cäsium mit Natriumcarbonat auf, löst den Aufschluß in Wasser, filtriert ab und behandelt das Filtrat, wie oben beschrieben, mit Salzsäure und Wolframatokieselsäure.

Bemerkungen: Bei der Durchführung der Analysen wurden die verwendeten Chemikalien, das Wasser und die verwendeten Geräte auf ihre radiochemische Reinheit geprüft. Für jedes verwendete Filterschälchen wurde vor seiner Verwendung der Nullwert bestimmt und berücksichtigt (K-Gehalt im Porzellan).

Bei Proben mit hohem K-Gehalt (Grasaschen) wurde das Kalium quantitativ bestimmt und seiner Aktivität bei der Messung Rechnung getragen.

Bei allen Analysen wurde die Zeit der letzten Reinigungsoperation für jedes Element notiert, um bei den Auszählungen die Nachbildung von Folgeprodukten und das Abklingen kurzlebiger Aktivitäten in der Zeit zwischen Fällung und Messung berücksichtigen zu können.

Mit der angegebenen Analysenmethode konnten Gesamtanalysen von Kernspaltprodukten in einer Reihe verschiedenartiger Proben durchgeführt werden. Dabei wurde durch eine gute Streuung der Analysenwerte um 100% der Wert und die allgemeine Anwendungsfähigkeit der Methode ausreichend gesichert. Die an Niederschlägen (fallout), Gletscherrückständen, Grasaschen und Tierorganen gewonnenen Ergebnisse wurden an anderer Stelle bereits veröffentlicht^{23, 24)}.

AUSBLICKE

Das bearbeitete Gebiet läßt zahlreiche Wege erkennen, auf denen eine Weiterarbeit lohnend und aussichtsreich scheint. Von Interesse könnten u. a. folgende Themen sein:

Ausarbeitung weiterer Trennungen in geschmolzenen Alkalinitraten.

Anwendung anderer Salze und Salzgemische.

Untersuchung von Fällungsreaktionen in geschmolzenen Salzen.

Chromatographische Untersuchungen, für die die beschriebene Filtersäule ein gutes Hilfsmittel darstellen dürfte.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Dr. h. c. E. WIBERG, dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München, für sein stets dieser Arbeit bekundetes Interesse herzlich zu danken. Weiterhin sind wir dem BUNDESMINISTERIUM FÜR ATOMKERNENERGIE, Bad Godesberg, dem BAYER. STAATSMINISTERIUM DES INNERN sowie der KOMMISSION FÜR TRANSURANFORSCHUNG DER BAYERISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

²³⁾ K. PÖTZL und R. REITER, Atomkernenergie 5, 285 [1960].

²⁴⁾ V. GAZERT, K. PÖTZL und R. REITER, Atomkernenergie 7, 106 [1962].