

## 277. Über die Chemie des Elementes 43

von E. Jacobi.

(20. X. 48.)

Für kernphysikalische Untersuchungen des Elementes 43<sup>1)</sup>, insbesondere seiner 53-Minuten Periode, war es notwendig, dieses in einem möglichst raschen Verfahren und unter Verwendung von nur 0,3-2 mg Trägersubstanz vom Molybdän, aus dem es durch p,n-Reaktion entsteht, abzutrennen.

## 1. Chemische Identifikation des Elementes 43.

Durch Bestrahlen von Molybdän mit Protonen einer Energie von 7 MeV entsteht das Element 43, das von Noddack „Masurium“, von Segré „Technetium“ benannt wurde. Um festzustellen, ob ausser dem p, $\gamma$ - und dem p,n-Prozess noch andere Reaktionen in merklichem Masse stattfinden, wurde geprüft, ob die Nachbarelemente des Molybdäns in radioaktiv nachweisbaren Mengen erzeugt wurden. Das periodische System hat in der Umgebung des Mo folgendes Aussehen:

			Mn	
Zr	Nb	Mo	43	Ru
			Re	

Bei den chemischen Untersuchungen wurde ähnlich der Arbeit von Seaborg und Segré<sup>2)</sup> und Perrier und Segré<sup>3)</sup> vorgegangen:

Das bestrahlte Molybdän wird in wenig Königswasser oberflächlich abgelöst, diese Lösung am Wasserbad zur Trockene gedampft und der Rückstand in Wasser und einigen Tropfen Ammoniak aufgenommen. Die klare Flüssigkeit wird in mehrere Teile geteilt.

Zum ersten Teil wird in der Kälte Zirkonsulfat zugegeben, mit  $\text{NH}_3$  aufgekocht und das entstandene  $\text{ZrO}_2$  abfiltriert. Es ist völlig inaktiv, also ist radioaktives Zr nicht entstanden.

Zum zweiten Teil wird mit einer Alkalitantalatlösung versetzt und das Tantal mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Form von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  gefällt. Der Niederschlag ist wiederum völlig inaktiv, also ist auch aktives Niob nicht vorhanden.

Zum Nachweis, ob radioaktives Mo anwesend ist, wird ein dritter Teil mit Mangan-nitratlösung versetzt und in die ammoniakalische Lösung  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Der Niederschlag wird über Nacht stehen gelassen und dann durch ein Faltenfilter von der orangefarbenen Flüssigkeit abfiltriert, die gesamte Aktivität ist im  $\text{MnS}$  konzentriert, während das Filtrat, das das Mo enthält, inaktiv ist. Langlebiges Mo ist also nicht vorhanden.

<sup>1)</sup> P. C. Gugelot, O. Huber, H. Medicus, P. Preiswerk, P. Scherrer und R. Steffen, Helv. phys. acta **19**, 418 (1946); P. C. Gugelot, O. Huber, H. Medicus, P. Preiswerk und R. Steffen, Helv. phys. acta **20**, 240 (1947); O. Huber, P. Marmier, H. Medicus, P. Preiswerk und R. Steffen, Phys. Rew. **73**, 1208 (1948); O. Huber, H. Medicus, P. Preiswerk und R. Steffen, Phys. Rew. **73**, 1211 (1948); H. Medicus und P. Preiswerk, erscheint demnächst in Helv. phys. acta.

<sup>2)</sup> G. T. Seaborg und E. Segré, Phys. Rew. **55**, 813 (1937).

<sup>3)</sup> C. Perrier und E. Segré, J. Chem. Phys. **5**, 712 (1937).

Schliesslich wird ein vierter Teil nach Neutralisation der Lösung mit Oxychinolin gefällt. Dieses Mo-Oxychinolin enthält 13—25% der Aktivität, je nach seiner Menge und den Fällungsbedingungen; wurde vor der Fällung Re in Form von Perrheniumsäure als Träger zugesetzt, so enthielt der Niederschlag immer noch ca. 3—10% der Aktivität.

Um nun festzustellen, ob die Aktivität des Mo-oxychinolins vom Molybdän her-röhrt, oder von einer Adsorption des Masuriums, wurde der Niederschlag zur Reinigung in konz. Salpetersäure gelöst, zur Trockene gedämpft, in ammoniakhaltigem Wasser aufgenommen und wieder mit Oxychinolin gefällt: die Aktivität sinkt von 10 auf 1%, röhrt also tatsächlich von einer Adsorption des Masuriums her. Als bester Beweis dafür spricht übrigens die Tatsache, dass der unten erwähnte CuS-Niederschlag im physikalischen Sinne die gleiche Strahlung zeigt wie das schwach aktive Molybdänkomplexsalz.

Aus dem Filtrat wird dann das Element 43 mit Kupfer oder Rhenium als Träger-substanz in saurer Lösung als Sulfid niedergeschlagen<sup>1)</sup>. Der Niederschlag enthält weitgehend die ganze Aktivität, je nach der Konzentration der Lösung, der Menge Träger-substanz, der Temperatur und der Zeitdauer der Adsorption.

Die Aktivität kann jetzt nur mehr vom Element 43 oder Ru herführen. Um eine Entscheidung zu treffen, wird der Rheniumsulfid-Niederschlag in 5-proz. NaOH gelöst und mit etwa der gleichen Menge Perhydrol erwärmt. Den  $H_2O_2$ -Überschuss zerstört man auf dem Wasserbad und filtriert die Flüssigkeit. Auf diese Weise wird das Rhenium-sulfid in das Perrhenat übergeführt und geht quantitativ in Lösung. Nach Zusatz von Ammoniumchlororuthenat wird diese auf ca. 50—60 cm<sup>3</sup> verdünnt, auf 80° erhitzt, mit einem Tropfen Methylorange versetzt, vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure ange-säuert und mit 10-proz. Nitronacetatlösung gefällt<sup>2)</sup>. Nach dem Abkühlen wird noch 2 Stunden unter Röhren in Eiswasser gekühlt, filtriert und mit 0,3-proz. Nitronacetatlösung gewaschen. Das Nitronperrhenat enthält die gesamte Aktivität und schliesst so letztendlich die Gegenwart eines aktiven Ruthenium-Isotopes aus.

Wird der CuS-Niederschlag analog dem Rheniumsulfid mit NaOH und  $H_2O_2$  be-handelt, so wird daraus nur das Ma in das Masuriat übergeführt, und die aktive Lösung kann vom unveränderten CuS abfiltriert werden. Man erhält so die unwägbaren Mengen des Elementes 43 angereichert. Setzt man nun Nitrat-Ionen zu und fällt unter gleichen Bedingungen wie oben das Nitronperrhenat, so befinden sich nur ca. 20% der Aktivität im Niederschlag. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuföhren, dass das Nitronmasuriat mit dem Nitronperrhenat Mischkristalle bilden, während es dies mit dem Nitronnitrat nicht tut, sondern nur adsorptiv daran angelagert und so mitgerissen wird<sup>3)</sup>.

Alle Tatsachen sprechen also dafür, dass ausschliesslich radioaktives Masurium vorhanden ist.

## 2. Die Adsorption des Elementes 43 an CuS und $Re_2S_7$ in Abhängigkeit von der Zeit und der Konzentration.

Um zur physikalischen Untersuchung der 53'-Periode des Elementes 43 die unten beschriebene Trennung des Elementes 43 von Mo in möglichst kurzer Zeit mit nur wenig Trägersubstanz ausführen zu können, wurde die Adsorption vom Element 43 an CuS und  $Re_2S_7$  untersucht, wobei zuerst die Menge des Niederschlages und die Zeitdauer der Adsorption variiert wurde. Die Resultate dieser Unter-suchungen sind in Fig. 1 zusammengestellt, aus der man den optimalen Adsorptionswert für die jeweils verlangte Abtrennungsdauer des Masuriums direkt ablesen kann.

<sup>1)</sup> W. Geilmann und F. Weibke, Z. anorg. Ch. 195, 289 (1931).

<sup>2)</sup> W. Geilmann und F. Weibke, Z. anorg. Ch. 193, 311 (1930).

<sup>3)</sup> E. Jacobi, Helv. 31, 2124 (1948).

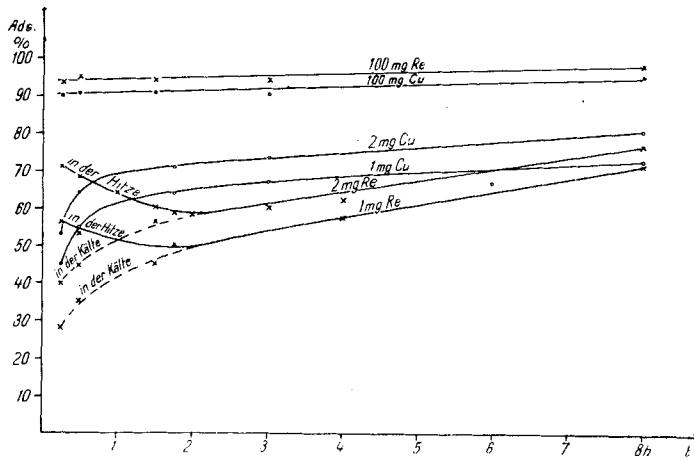


Fig. 1.

Abhängigkeit der Adsorption des Elementes 43 an  $\text{Re}_2\text{S}_7$  und  $\text{CuS}$  von der Zeit (stets  $15 \text{ cm}^3$  konz.  $\text{HCl}$  auf  $50 \text{ cm}^3$  Flüssigkeit).

Die einzelnen Versuche wurden nach dem Abklingen der kurzlebigen Aktivitäten mit dem 102 h-Isotop wie folgt ausgeführt: Das Filtrat der Mo-Fällung wird nach dem Ansäuern mit  $\text{HCl}$  ( $30 \text{ cm}^3$   $\text{HCl}$  konz. auf  $100 \text{ cm}^3$  Flüssigkeit) in mehrere gleiche Teile geteilt, eine bestimmte Menge Cu oder Re als Träger zugesetzt und die  $\gamma$ -Aktivität der Lösung gemessen. Nun wird zum Sieden erhitzt und ein konstanter  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom durchgeleitet. Der Niederschlag wird also unter genau denselben Bedingungen der Herstellungsweise, des Volumens, der Konzentration und der Temperatur gebildet. In bestimmten Zeitpunkten werden die einzelnen Versuchslösungen durch mit Kollodiumlösung imprägnierte Membranfilter abgesaugt und das Filtrat, bzw. der Niederschlag wiederum auf seine  $\gamma$ -Aktivität geprüft. Zwischen der Fällung und der Filtration werden die Lösungen ruhig stehen gelassen. Nur knapp vor der Filtration wird heftig aufgerührt, um die an der Glaswand koagulierten Teilchen aufzuwirbeln.

Beim Kupfer erfolgt mit der Zeit ein langsamer Anstieg der Adsorptionswerte, was ja für schwerlösliche Adsorptionsverbindungen zu erwarten war. Nach Imre<sup>1)</sup> erfolgt die Adsorption in mehreren Stufen: der primäre Vorgang besteht in einer Ionenadsorption, die von der Ladung der Oberfläche und Wertigkeit des zu adsorbierenden Ions abhängig ist. Der zweite Vorgang besteht in einer Molekelbildung und Rücklösung der entstandenen Molekülen an der Grenzfläche.

Ist nun die Adsorptionsverbindung leichtlöslich, so ist der zweite Teil des Adsorptionsvorganges vernachlässigbar klein, weil die Rücklösung der Adsorptionsmolekülen sehr schnell erfolgt. Die Adsorption nimmt von Anfang an mit der Oberflächenabnahme (infolge Umkristallisation, Alterung des Niederschlags) ungefähr parallel ab.

Bei schwerlöslichen Adsorptionsverbindungen — zu diesen ist auch das Maseriumsulfid zu zählen — erfolgt die Rücklösung langsam, da die Molekel durch fortschreitende Ausflockung teilweise ins Innere

<sup>1)</sup> L. Imre, Z. physikal. Ch. 164, 327 (1933).

des Niederschlages gelangt und sich so dem Ionengleichgewicht entzieht. Hier überlagern sich die beiden Vorgänge: abnehmendes Adsorptionsvermögen infolge Umkristallisation des Niederschlages einerseits, anderseits aber auch abnehmende rücklösende Wirkung infolge dieser Oberflächengestaltung. Die Resultierende dieser beiden Effekte (integrale Adsorption) ergibt so, selbst bei abnehmender Oberfläche, oft einen stundenlang zunehmenden Gang.

Diesen zeitlichen Gang hat *Imre* durch eine zweigliedrige Exponentialfunktion beschrieben:  $y - y_\infty = A_1 e^{a_1 t} + A_2 e^{a_2 t}$ , wo  $y$  die Konzentration der Adsorptivionen in der Lösung zur Zeit  $t$ ,  $y_\infty$  die Konzentration der Adsorptivionen in der Lösung in Gleichgewicht, und  $A_1, A_2, a_1, a_2$  Konstanten bedeuten.

Liess sich nun der langsame Anstieg der Adsorption an CuS durch die Theorie von *Imre* deuten, so müsste noch eine Erklärung dafür gesucht werden, dass die Kurven mit Re als Träger in der Gegend von ca. 1 1/2 Stunden ein Minimum aufweisen. Wird nun  $H_2S$  in der Kälte eingeleitet, so verschwindet dieser Knick und die Kurven steigen von Anfang an, woraus man schliessen kann, dass die Abnahme der Adsorption auf der allmählichen Abkühlung der Lösung beruht. Bei grösseren Mengen Re ist ein Knick wahrscheinlich ebenfalls vorhanden, nur ist hier die Streuung der Messwerte zu gross, um ihn zu erkennen.

Die ersten Messpunkte in der Zeit—Adsorptionskurve sind nun nicht ganz korrekt, da das Rheniumsulfid erst nach ca. 30 Minuten vollständig gefällt ist. Nach *Geilmann* und *Weibke* beträgt für 28 mg Re auf 100 cm<sup>3</sup> Lösung die ausgefällte Menge bei einer Fällungsdauer von

10 Minuten . . .	24,93%	40 Minuten . . .	99,18%
30 Minuten . . .	93,25%	50 Minuten . . .	100%

wobei allerdings nicht die Art der Einwirkung des  $H_2S$  angegeben wird. Beim Durchperlenlassen von 5  $H_2S$ -Blasen pro Sec. — wobei eine wesentlich schnellere Sättigung der Lösung mit  $H_2S$  eintritt als bei Druckausgleich mit einem *Kipp*-Apparat und geschlossenem Gefäss — ist die Fällung für 2 mg Re nach 15 Minuten ca. 98-proz., nach 30 Minuten bereits über 99,5-proz.

Die Konzentration von 30 cm<sup>3</sup> HCl konz. auf 100 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit wurde darum gewählt, weil dies nach *Geilmann* und *Weibke*<sup>1)</sup> die für die Fällung von Rhenium als Sulfid günstigste Konzentration ist. Ist die Acidität geringer, so erfolgt die Fällung nur sehr langsam, ist sie grösser, so ist der Niederschlag kolloidal und daher schlecht filtrierbar.

Um eine möglichst schnelle Abtrennung des Elementes 43 zu erreichen, wurde aber trotzdem versucht, die Fällung bei verschie-

<sup>1)</sup> *W. Geilmann* und *F. Weibke*, Z. anorg. Ch. 199, 347 (1931).

denen Salzsäurekonzentrationen auszuführen. Denn es ist bekannt, dass es leichter in schwach saurer Lösung als Sulfid mitfällt, und die Fällung in stark salzsaurer Lösung wird ja sogar als fraktionierte Trennung des Elementes 43 vom Re benutzt, wobei das Element 43 allmählich im Filtrat angereichert wird.

Mit abnehmender Salzsäurekonzentration nimmt seine Adsorption an  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , aber fast linear ab (Fig. 2). Dies ist nun nicht auf ein sinkendes Adsorptionsvermögen bei diesen Aciditäten zurückzuführen, sondern einzig allein auf den Umstand, dass das Re bei einer Fällungsdauer von 15 Minuten kaum ausgefällt wird und weit über 90 % desselben in Lösung bleibt.

Nimmt man hier Kupfer als Träger, so zeigt sich der Anstieg der Adsorption sehr schön (Fig. 2). Bei 2–5  $\text{cm}^3$  HCl konz. ( $d = 1,19$ )

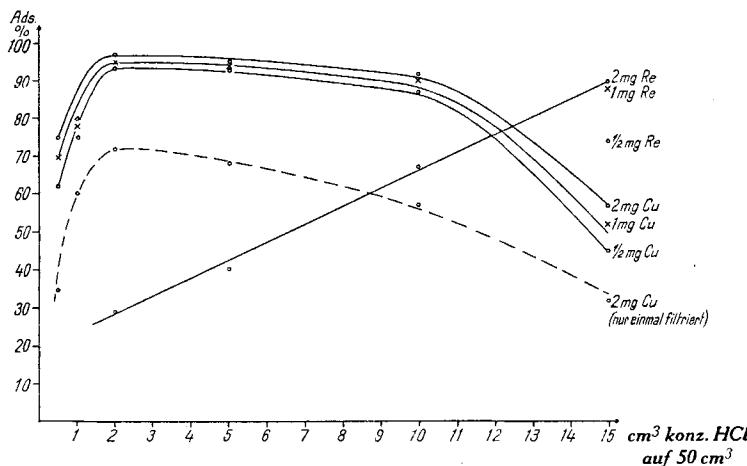


Fig. 2.

Abhängigkeit der Adsorption des Elementes 43 an  $\text{Re}_2\text{S}_7$  und Cu S von der HCl Konzentration (Dauer der  $\text{H}_2\text{S}$ -Einwirkung: 15 Minuten).

auf 50  $\text{cm}^3$  Flüssigkeit erreicht die Adsorption ein Maximum, unterhalb dieser Konzentration fällt sie wieder ab, weil bei diesen kleinen HCl-Konzentrationen das Cu mit dem noch in der Lösung befindlichen Oxychinolin („Oxin“) ausfällt und dieser voluminöse, weniger polare Niederschlag das Element 43 nicht so gut adsorbiert.

Dass die Messpunkte in Fig. 2 (für 15  $\text{cm}^3$  HCl konz. auf 50  $\text{cm}^3$  Flüssigkeit) mit denen in Fig. 1 nicht übereinstimmen, röhrt daher, dass hier das Molybdän mit der berechneten Menge Oxinlösung gefällt wurde und nicht mit einem grösseren Überschuss davon, wie bei den Messreihen der Zeit-Adsorptionskurven. Der Grad der Adsorption ist also noch weitgehend abhängig von der vorhandenen Menge essigsaurer Oxinlösung.

### 3. Schnelle Trennung des Elementes 43 vom Molybdän mit 0,3—2 mg Trägersubstanz.

Das mit Protonen bestrahlte Mo-Blech wird etwa 5 Minuten lang in wenig Königswasser getaucht, bis die Aktivität weitgehend abgelöst ist (es werden so ca. 0,5 g Mo abgelöst). Dann wird am Wasserbad zur Trockene gedampft und der Rückstand in Wasser und einigen Tropfen Ammoniak aufgenommen. Die Lösung der Alkalimolybdate und -perrhenate wird gegen Methylol neutralisiert und mit einigen Tropfen 2-n. Schwefelsäure angesäuert. Nach Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> 2-n. Ammoniumacetatlösung wird auf 50 cm<sup>3</sup> verdünnt, zum Sieden erhitzt und das Molybdat mit einer 5-proz. Lösung von Oxychinolin in 4-n. Essigsäure in geringem Überschuss ausgefällt<sup>1)</sup>. Es wird 2—3 Minuten unter starkem Röhren zum Sieden erhitzt, der Niederschlag sofort abfiltriert und mit kochendem Wasser nachgewaschen. (Ca. 15% der Aktivität wird im Oxin-Niederschlag adsorbiert und gehen so verloren.

Nun wird das Filtrat mit HCl versetzt (auf 50 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit ca. 2,5 cm<sup>3</sup> HCl konz.), CuCl<sub>2</sub> als Träger zugesetzt (entsprechend 0,3—2 mg Cu), zum Sieden erhitzt und 15 Minuten lang unter oftmaligem Schütteln H<sub>2</sub>S eingeleitet. Es wird filtriert, mit H<sub>2</sub>S-haltigem Wasser gewaschen und getrocknet. Der CuS-Niederschlag darf nicht verascht und geäglüht werden, da sich sonst das Element 43, das als Adsorptionsverbindung an das CuS vorliegt, leicht verflüchtigt. Die Ausbeute beträgt ca. 70%, die Trennung nimmt 40 Minuten in Anspruch.

Will man das Element 43 noch trägerlos gewinnen, so wird der CuS-Niederschlag mit NaOH und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> am Wasserbad erwärmt, die Lösung filtriert, eingeengt und elektrolysiert.

### Zusammenfassung.

1. Zuerst wird nachgewiesen, dass beim Bestrahlten des Molybdäns mit Protonen ausschliesslich das Element 43 entsteht. Dabei wird eine Arbeitsvorschrift angegeben, die gestattet, das Element 43 trägerlos anzureichern.

2. Es wird die Abhängigkeit der Adsorption des Elementes 43 an Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und CuS von der Zeit untersucht. Wird Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub> in der Kälte gefällt, so zeigen die Zeit-Adsorptionskurven den zu erwartenden langsamem Anstieg. Bei Fällung der Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub> in der Hitze erfolgt allerdings erst eine Abnahme der Adsorption, die auf die allmähliche Abkühlung der heissen Flüssigkeit zurückzuführen ist.

3. Es wird untersucht, welches die günstigste HCl-Konzentration zur Mitfällung des Elementes 43 an Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und CuS ist. Bei einer Fällungsdauer von 15 Minuten beträgt sie bei CuS 2,5—3 cm<sup>3</sup> konz. HCl auf 50 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit.

4. Es wird eine Arbeitsvorschrift angegeben, die gestattet, das Element 43 in ca. 40 Minuten mit nur 0,3—2 mg Träger von grösseren Mengen Molybdän abzutrennen.

Herrn Prof. P. Scherrer, sowie den Physikern der Cyclotrongruppe, insbesondere den Herren H. Medicus und Dr. P. Preiswerk, möchte ich noch für ihre Unterstützung bei dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zürich, Physikalisches Institut der  
Eidg. Technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> W. Geilmann und F. Weibke, Z. anorg. Ch. 199, 347 (1931).