

KFK-97

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

FEBRUAR 1962

KFK 97

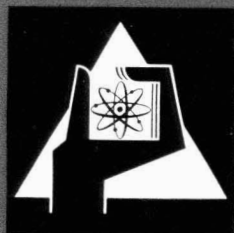
INSTITUT FÜR RADIOCHEMIE

DIE ENTWICKLUNG DER ABTRENNUNGSVERFAHREN FÜR DIE GEWINNUNG DER  
RADIONUKLIDE  $^{32}\text{P}$  UND  $^{131}\text{I}$  AUS BESTRAHLTEN MATERIALIEN

D. GEITHOFF

**KERNREAKTOR**  
BAU- UND BETRIEBS-GESSELLSCHAFT M. B. H.  
Verwaltung der Zentralbücherei

1. Aug 1962



KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESSELLSCHAFT M. B. H.

KARLSRUHE

# Die Entwicklung der Abtrennungverfahren für die Gewinnung der Radionuklide

## <sup>32</sup>P und <sup>131</sup>I aus bestrahlten Materialien

## KERNREAKTOR

Von D. Geithoff Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Bau- und Technik-Verlagsgesellschaft m. b. H.  
Verwaltung der Zentralbücherei

### Zusammenfassung

Der starke Anstieg der Radionuklidproduktion in den letzten 15 Jahren hat die Entwicklung ihrer Herstellungsverfahren stark beschleunigt. Davon betroffen wurden vor allem die Radionuklide, an denen ein großes Interesse bestand, wie z. B. <sup>32</sup>P und <sup>131</sup>I. Im Laufe der Entwicklung wurden durch zunehmende Erfahrung in der Verarbeitung radioaktiver Stoffe nicht nur die Herstellungsverfahren vereinfacht, sondern auch die Qualität der Endprodukte verbessert. Der augenblickliche Stand der Radionuklidproduktion läßt eine wesentliche Verbesserung der Herstellungsmethoden für <sup>32</sup>P und <sup>131</sup>I nicht mehr erwarten.

### Phosphor-32

Vom Element Phosphor sind 6 radioaktive Isotope bekannt. Vier von ihnen besitzen Halbwertszeiten unter 5 Minuten. Lediglich <sup>32</sup>P mit einer Halbwertszeit von 14 Tagen und <sup>33</sup>P mit 25 Tagen sind daher für eine Anwendung geeignet. Da <sup>33</sup>P jedoch nur schwer zugänglich ist, wird praktisch als einziges aktives Phosphor-Isotop <sup>32</sup>P verwendet.

die noch nicht unter der Energieschwelle abgebremst worden sind.

Bestrahlt man Schwefel natürlicher Isotopenzusammensetzung, so wird außerdem durch eine n,p-Reaktion <sup>32</sup>P erzeugt, der auf chemischem Wege nicht vom <sup>32</sup>P abgetrennt werden kann [5, 6]. Je nach Bestrahlungsbedingungen und Zerfallszeit enthalten <sup>32</sup>P-Lösungen wechselnde Mengen von <sup>33</sup>P als aktive Verunreinigung. Unter üblichen Bestrahlungsbedingungen beträgt der Gehalt an <sup>33</sup>P bei Bestrahlungsende ca. 1% der <sup>32</sup>P-Aktivität [7].

### Abtrennverfahren für <sup>32</sup>P

Das Bestrahlungsmaterial zur Bildung von <sup>32</sup>P kann aus elementarem Schwefel bestehen oder den Schwefel in Form von Verbindungen enthalten. Mit Rücksicht auf die anschließenden chemischen Trennoperationen wurden in den ersten Jahren nach der Entdeckung vornehmlich Schwefelverbindungen bestrahlt. Schwefelsäure, anorganische Sulfate und Schwefelkohlenstoff waren die bevorzugten Bestrahlungsmaterialien [8, 9, 10]. Die Abtrennung des <sup>32</sup>P erfolgte nach bekannten analytisch-chemischen Methoden meist unter Zusatz von Phosphorträger. Als eine Isotopenproduktion im heutigen Sinne können die Abtrennungen jedoch nicht angesehen werden. Das Nuklid wurde lediglich für ein bestimmtes Experiment hergestellt.

Tafel I: Ausschnitt aus der Nuklidkarte

		Cl 32 0,31 s β <sup>+</sup> 9,51 γ 2,2, 4,8 α ~ 3	Cl 33 2,8 s β <sup>+</sup> 4,51 γ 2,8	Cl 34 32,4 m β <sup>+</sup> 14,5, 1,33, 4,5 α 2,48 γ 2,1, 2,3, 2 γ 0,14	Cl 35 75,53 n <sub>np</sub> 0,19 α 30	Cl 36 2,5 · 10 <sup>5</sup> a β <sup>+</sup> 0,71; K <sub>K</sub> kein γ α 90	Cl 37 24,47 n 0,005 + 0,56	Cl 38 1 s   37,3 m β <sup>+</sup> 4,8, 1,1, γ 2,7 γ 2,1, 1,6	Cl 39 56 m β <sup>+</sup> 1,9, 2,2, 3,5 γ 1,27, 0,25, 1,5
		S 31 2,6 s β <sup>+</sup> 4,4	S 32 95,0	S 33 0,76 n <sub>np</sub> 0,015	S 34 4,22 n 0,26	S 35 87 d β <sup>+</sup> 0,167 kein γ	S 36 0,014 n 0,14	S 37 5,0 m β <sup>+</sup> 1,6, 4,3 γ 3,09	S 38 2,8 h β <sup>+</sup> 1,1, 3,0 γ 1,88
P 28 0,28 s β <sup>+</sup> 11, ~ 8, γ 1,78, 2,6, 7,6	P 29 4,5 s β <sup>+</sup> 3,95 γ 1,28, 2,43	P 30 2,62 m β <sup>+</sup> 3,24	P 31 100 α 0,19	P 32 14,2 d β <sup>+</sup> 1,71 kein γ	P 33 25 d β <sup>+</sup> 0,25 kein γ	P 34 12,4 s β <sup>+</sup> 5,1; 3,2 γ 2,1, 4,0			

### Bildung von <sup>32</sup>P durch Kernreaktionen (s. Tafel I)

#### a) n,γ-Reaktion

Bei der Bestrahlung von Phosphor mit Neutronen entsteht das Isotop <sup>32</sup>P durch Neutroneneinfang. Der Einfangsquerschnitt beträgt für thermische Neutronen jedoch nur 190 mb und man erhält bei einer Neutronenflußdichte von 10<sup>18</sup> n/cm<sup>2</sup>/sec eine spezifische Aktivität von etwa 1 Curie/g P als Sättigungsaktivität [1]. Für die meisten Untersuchungen mit <sup>32</sup>P als Indikator wird eine wesentlich höhere spezifische Aktivität gefordert, wofür die n,γ-Reaktion als Bildungsreaktion ausscheidet.

#### b) n,p-Reaktion

Aus dem stabilen Schwefelisotop <sup>32</sup>S entsteht bei der Bestrahlung mit Neutronen durch eine n,p-Reaktion <sup>32</sup>P. Ausgangs- und Endprodukt der Kernreaktion sind nicht isotop, so daß die gebildeten <sup>32</sup>P-Atome vom Bestrahlungsmaterial auf chemischem Wege getrennt werden können. Die spezifische Aktivität des isotonenreinen <sup>32</sup>P (3 × 10<sup>5</sup> Curie/g P) ist jedoch im praktischen Verfahren nicht erreichbar. Sie wird durch Einschleppen stabiler Phosphoratomate mit den Reagenzien im Verarbeitungsprozeß etwa um den Faktor 100 herabgesetzt. Die Kernreaktion <sup>32</sup>S(n,p)<sup>32</sup>P ist endotherm und hat eine Energieschwelle bei 0,93 MeV [2, 3, 4]. Im Reaktor können daher nur solche Spaltneutronen die Reaktion auslösen,

### Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die erste regelmäßige Herstellung von <sup>32</sup>P wurde 1944 in den USA von der biologischen Abteilung der Clinton-Laboratories aufgenommen [11, 12]. Bestrahlungsmaterial war elementarer Schwefel. Das von W. E. Cohn entwickelte Herstellungsverfahren bestand in einer Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Salpetersäure. Der bestrahlte Schwefel wird geschmolzen und in siedende konzentrierte Salpetersäure gegossen. Da das Azeotrop HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O bei 120 °C siedet und Schwefel bereits bei 119 °C schmilzt, ist eine Flüssig-Flüssig-Extraktion bei der Siedetemperatur der Salpetersäure möglich. Eine Durchmischung der beiden Phasen erreicht man durch weiteres Erhitzen des Gemisches. Die wäßrige Phase wird nach dem Erkalten vom erstarrten Schwefel abdekantiert. Sie stellt die Rohlösung dar, die neben <sup>32</sup>P noch aktiven <sup>35</sup>S enthält, der durch Oxydation des Schwefels durch die Salpetersäure in die Lösung gelangt. Eine Reinigung der Rohlösung und Abtrennung des <sup>35</sup>S schließt sich als zweite Verarbeitungsstufe an die Extraktion an. Nach Zusatz von Fe<sup>+++</sup>-Ionen wird in der Rohlösung eine Fällung von Fe(OH)<sub>3</sub> vorgenommen. Die voluminöse Niederschlag absorbiert den als Orthophosphat vorliegenden <sup>32</sup>P, während Sulfat nicht festgehalten wird. Nach dem Filtrieren wird der Filterrückstand in Salzsäure gelöst und die Fe<sup>+++</sup>-Ionen durch Extraktion mit Diisopropyläther oder durch Ionenaustauscher

entfernt. Man erhält eine  $^{32}\text{P}$ -Lösung von ausreichender radiochemischer Reinheit mit einer Ausbeute von etwa 40%. Das Verfahren bereitet in der routinemäßigen Durchführung Schwierigkeiten bei der Handhabung der konzentrierten  $\text{HNO}_3$ . Außerdem waren Ausbeute und radiochemische Reinheit nicht zufriedenstellend.

So wurde bereits ein Jahr später von *I. N. Butler* und *W. Y. Gissel* ein neues Verfahren entwickelt, die Druckextraktion mit verdünnter Salpetersäure [13]. Als Folge der Verringerung der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration wurde die Oxydation des Schwefels stark herabgesetzt und durch mechanische Mischung der zwei Phasen die Extraktionsausbeute auf 85% erhöht. Der Einsatz des Verfahrens wurde durch Schwierigkeiten bei der Wahl des geeigneten Materials für die Extraktionsgefäße stark verzögert. Rostfreier Stahl wird durch verdünnte Salpetersäure angegriffen, so daß seine Bestandteile (Fe Ni Cr) in die  $^{32}\text{P}$ -Lösung gelangten und durch eine besondere Reinigungsfällung entfernt werden mußten. Außerdem wurde durch Adsorption bzw. chemische Reaktion ein Teil des  $^{32}\text{P}$  an den Gefäßwänden festgehalten. Die Schwierigkeiten konnten erst mit der Einführung von Glas als Gefäßmaterial behoben werden. Die Reinigung der Rohlösung erfolgte ebenfalls durch eine  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung, die im späteren Verlauf der Entwicklung durch eine  $\text{La}(\text{OH})_3$ -Fällung ersetzt wurde [14].

Die Druckextraktion löste in der Routineproduktion erst 1947 das Extraktionsverfahren mit konzentrierter Salpetersäure ab (Abb. 1).

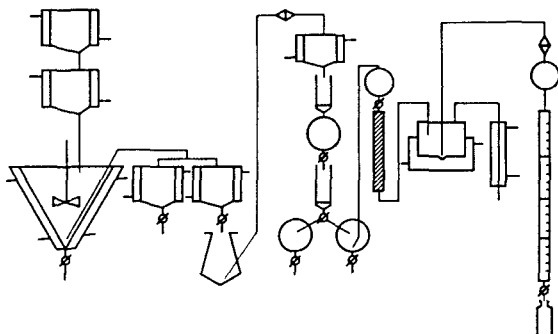


Abb. 1:  $^{32}\text{P}$ -Apparatur nach Butler-Gissel

In England wurde die amerikanische Druckextraktionsmethode 1951 durch *W. J. Arrol* und *F. Hudswell* eingeführt [15]. Sie modifizierten das Verfahren geringfügig, indem sie eine besondere Abtrennung von Arsen in den Reinigungsprozeß einfügten. Diese Abtrennung war notwendig, weil der in England verwendete Schwefel geringe Verunreinigungen von Arsen (0,1 ppm) enthielt, die sich in der wäßrigen  $^{32}\text{P}$ -Lösung anreicherten. Die Extraktion wurde in einem Autoklaven durchgeführt, der durch Kippbewegungen für eine gute Durchmischung der beiden flüssigen Phasen sorgte [16, 17]. Durch Vorversuche war ebenfalls festgestellt worden, daß sich rostfreie Stähle und Emaille als Gefäßmaterial nicht eignen und so wurde trotz der bestehenden Bruchgefahr Glas als Auskleidung für den Autoklaven gewählt. Die  $^{32}\text{P}$ -Rohlösung wurde wie bei dem Verfahren nach *Butler-Gissel* einem Reinigungsprozeß unterworfen, dessen wesentlichster Punkt die Mitfällung von  $^{32}\text{P}$  mit einem  $\text{La}(\text{OH})_3$ -Niederschlag blieb.

Nach dem Verfahren von *Arrol-Hudswell* wurden wöchentlich bis zu 7 kg bestrahlter Schwefel aufgearbeitet, aus dem ca. 7 Curie  $^{32}\text{P}$  isoliert wurden (Abb. 2).

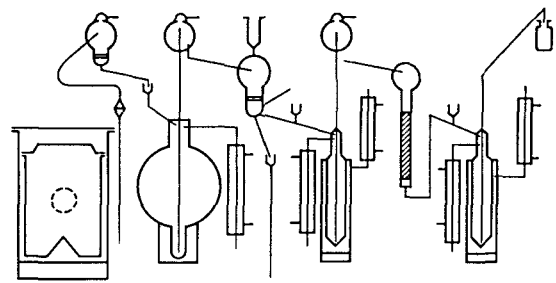


Abb. 2:  $^{32}\text{P}$ -Apparatur nach Arrol-Hudswell

Bei Aufnahme der  $^{32}\text{P}$ -Produktion in Frankreich im Jahre 1954 wurde das Druckextraktionsverfahren von *Arrol-Hudswell* unverändert übernommen.

#### Flüssig-Fest-Extraktion

Eine interessante Herstellungsmethode wurde 1955 am gemeinsamen Forschungszentrum der Niederlande und Norwegen in Kjeller entwickelt [22, 23, 24, 25].

Der Schwefel wird nicht als kompakter Block, sondern als feines Pulver, Schwefelblüte, bestrahlt. Die Extraktion erfolgt mit Wasser bei 100 °C unter Normaldruck, wobei der Schwefel im festen Zustand verbleibt. Da Schwefel von Wasser nicht benetzt wird, ist für die Extraktion ein Netzmittel notwendig. Das verwendete 2-Octanol besitzt gute Netzeigenschaften und ist, weil wasserdampfdestillierbar, leicht zu entfernen. Die Umwandlung des bei Zimmertemperatur stabilen rhombischen Schwefels in die monokline Form bei 95,5 °C und die damit verbundene Auflockerung des Kristallgefüges ermöglicht eine Diffusion des  $^{32}\text{P}$  in die wäßrige Phase. Bei Verwendung von technischem sublimiertem Schwefel sind 70% des  $^{32}\text{P}$  innerhalb einer Stunde in die wäßrige Phase diffundiert. Benutzt man sogenannten mikronisierten Schwefel, so lassen sich Ausbeuten bis über 80% erzielen.

Der große Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß die Extraktionslösung keiner Reinigung bedarf, da der Schwefel durch das Wasser nicht angegriffen wird [26]. Oberflächlich anhaftender  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  wird vor der Extraktion bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes herausgewaschen, ohne daß die  $^{32}\text{P}$ -Ausbeute dadurch verringert wird. Einer weiteren Anwendung des Flüssig-Fest-Extraktionsverfahrens steht jedoch entgegen, daß der Schwefel während der Bestrahlung nicht über seinen Schmelzpunkt erhitzt werden darf. Diese Bedingung ist in Reaktoren mit hohen Neutronenflußdichten nicht zu erfüllen, so daß die Flüssig-Fest-Extraktion auf die Gewinnung kleiner  $^{32}\text{P}$ -Aktivitäten beschränkt bleibt (Abb. 3).

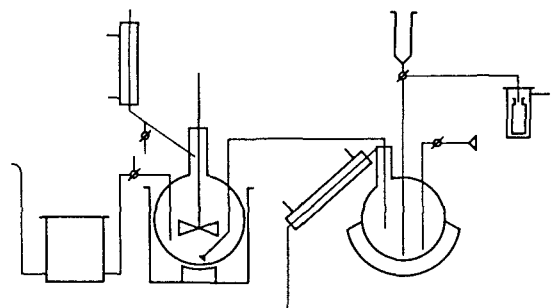


Abb. 3:  $^{32}\text{P}$ -Apparatur nach Samsahl

#### Destillation

Schon 1949 hat *A. H. Booth* darauf hingewiesen, daß bei der Destillation von bestrahltem Schwefel der gebildete  $^{32}\text{P}$  zurückbleibt [18]. *C. Evans* und *J. Stevenson* machten diese Tat-

sache zur Grundlage ihrer 1954 entwickelten Destillationsmethode, die eine wesentliche Vereinfachung der  $^{32}\text{P}$ -Produktion mit sich brachte [19].

Besonders gereinigter Schwefel wird nach der Bestrahlung in eine Quarzapparatur auf  $500\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und unter Stickstoff-Atmosphäre abdestilliert. Als Rückstand verbleibt  $^{32}\text{P}$ , der durch Kochen mit  $0,01\text{ n HCl}$  von den Gefäßwänden desorbiert wird. Er liegt in der Lösung zu über  $98\%$  als Orthophosphat vor. Diese Rohlösung, der zur Zerstörung von Spuren organischen Materials einige Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$  beim Desorbieren zugefügt wurden, ist frei von aktiven und inaktiven Verunreinigungen. Sie wird ohne weitere Reinigung verwendet.

Damit gelang es erstmalig, auf das umfangreiche und zeitraubende Reinigungsverfahren des  $^{32}\text{P}$  zu verzichten und eine Abkürzung der Verarbeitungsdauer von mehreren Tagen auf wenige Stunden zu erreichen. Die Ausbeute war nahezu  $100\%$ .

Zudem war es möglich, den bestrahlten Schwefel nach der Destillation wieder zu verwenden und so bei den folgenden Bestrahlungen die spezifische Aktivität des  $^{32}\text{P}$  zu erhöhen, da mit dem Bestrahlungsmaterial nun kein stabiler Phosphor mehr eingeschleppt wurde.

In den USA wurde 1956 und 1957 die Destillationsmethode aufgegriffen und zu einem Produktionsverfahren ausgearbeitet [20]. Unterstützt wurde diese Entwicklung durch die Tatsache, daß für die  $^{32}\text{P}$ -Bildung nun andere Reaktoren mit einer wesentlich höheren schnellen Neutronenflußdichte zur Verfügung standen (LITR und ORR).

Bei gleicher  $^{32}\text{P}$ -Ausbeute konnte dadurch die Schwefelmenge pro Verarbeitungcharge etwa auf  $1/1000$  herabgesetzt werden, was bedeutet, daß jeweils nur noch ca.  $20\text{ g}$  Schwefel aufgearbeitet werden. Am Kernforschungszentrum Karlsruhe wurde 1961 auf der Grundlage der Destillationsmethode ein Herstellungsverfahren für  $^{32}\text{P}$  entwickelt, in dem der Schwefel bei einem Unterdruck von  $5\text{ mm Hg}$  ohne Schutzgas destilliert wird [21] (Abb. 4).

#### Zwischenbetrachtung

Die Entwicklung der Herstellungsverfahren für  $^{32}\text{P}$  hat sich in vier Stufen vollzogen, die sich deutlich voneinander unterscheiden. Als erste Stufe ist die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit konzentrierter  $\text{HNO}_3$  anzusehen. Ihr folgte die Druckextraktion, darauf die Flüssig-Fest-Extraktion und schließlich die Destillation. Andere Herstellungsverfahren für  $^{32}\text{P}$  hatten und haben nur begrenzte Bedeutung. Das Ziel der Entwicklung war eine Verbesserung der Ausbeute des Herstellungsprozesses und eine größere Reinheit des Endproduktes. Mit der Destillationsmethode wurde die Ausbeute

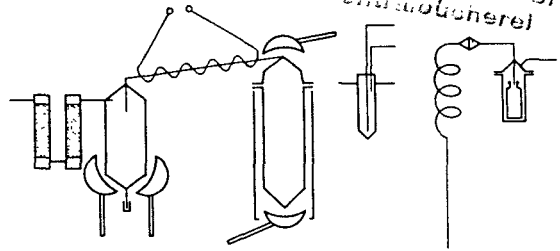


Abb. 4:  $^{32}\text{P}$ -Apparatur nach Geithoff

auf nahezu  $100\%$  gesteigert und die höchste radiochemische Reinheit erzielt.

Das gesamte Herstellungsverfahren konnte auf eine Operation, die Destillation, reduziert werden, wobei außerdem die Verarbeitungszeit auf ein Minimum herabgesetzt wurde. Damit stellt die Destillationsmethode den Abschluß dieser Entwicklung dar. In allen bedeutenden Isotopenproduktionsstätten wird heute der  $^{32}\text{P}$  nach einem Destillationsverfahren gewonnen (s. Tafel II).

#### Jod-131

Von den 21 bekannten aktiven Jodisotopen sind nur wenige in stärkeren Aktivitäten darstellbar und durch ihre Halbwertszeit und Strahlenemission für eine Anwendung in größerem Rahmen geeignet. Unter ihnen nimmt das  $^{131}\text{J}$ , ein gemischter  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahler, eine bevorzugte Stellung ein. Im folgenden soll nur die Entwicklung der Herstellungsverfahren für dieses eine Jodisotop verfolgt werden.

#### Bildung von $^{131}\text{J}$ durch Kernreaktionen

Für die Bildung von  $^{131}\text{J}$  in der Größenordnung von Curie kommen zwei Kernreaktionen in Frage:

Tafel II: Entwicklung der Herstellungsverfahren für Phosphor-32

	Dänemark	Deutschland	England	Frankreich	Japan	Norwegen	U.S.A
1944							Extraktion S-flüssig konz $\text{HNO}_3$
1945							
1946							
1947							Druckextraktion S-flüssig verd $\text{HNO}_3$
1948							
1949							
1950							
1951			Druckextraktion S-flüssig verd $\text{HNO}_3$				
1952							
1953							
1954			Destillation	Druckextraktion S-flüssig verd $\text{HNO}_3$			
1955							Extraktion S-fest $\text{H}_2\text{O}$
1956							Extraktion S-fest $\text{H}_2\text{O}$ (2-Oktanol)
1957							
1958							Destillation
1959		Extraktion S-fest $\text{H}_2\text{O}$					
1960	Destillation			Destillation	Extraktion S in $\text{CS}_2$ $\text{NH}_4\text{OH}$		
1961		Destillation					

1. Die Neutronenbestrahlung von Tellur
2. Die Isolierung aus dem Gemisch der Uranspaltprodukte (s. Tafel III).

Zu 1. Bei der Bestrahlung von Tellur natürlicher Isotopenzusammensetzung mit thermischen Neutronen werden vier radioaktive Tellurisotope gebildet, von denen drei, das  $^{127}\text{Te}$ ,  $^{129}\text{Te}$  und  $^{131}\text{Te}$ , durch  $\beta$ -Zerfall in Jodisotope übergehen. Die Töchter des  $^{127}\text{Te}$  und  $^{129}\text{Te}$  sind stabil bzw. quasi stabil ( $^{129}\text{J}$  HWZ  $1,7 \times 10^7$  a). Im Tellur ist also als einzige Jodaktivität nach der Bestrahlung  $^{131}\text{J}$  enthalten. Da mehr als 97% der  $n, \gamma$ -Reaktion des  $^{130}\text{Te}$  zum Grundzustand des  $^{131}\text{Te}$  (HWZ 25 m) führen, ist wenige Stunden nach Bestrahlungsende praktisch keine Neubildung von  $^{131}\text{J}$  mehr zu erwarten und eine Abtrennung des Jods kann sich unmittelbar anschließen.

Zu 2. Bei der Uranspaltung werden 10 radioaktive Jodisotope gebildet. Das  $^{131}\text{J}$  ist darunter das Isotop mit der längsten Halbwertszeit (mit Ausnahme von  $^{128}\text{J}$ , das in diesem Zusammenhang wieder als stabil anzusehen ist). Die kumulative Spaltausbeute für das  $^{131}\text{J}$  beträgt 3,1%. Trennt man unmittelbar nach Bestrahlungsende aus Uran Spaltjod ab, so erhält man ein uneinheitliches Produkt, dessen Halbwertszeit in den folgenden 10 Tagen vornehmlich durch das mit 6,9% Spaltausbeute gebildete  $^{133}\text{J}$  (HWZ 21 h) bestimmt wird.

Zur Herstellung von  $^{131}\text{J}$  mit hoher radiochemischer Reinheit ist es daher erforderlich, zwischen Bestrahlungsende und Beginn der Aufarbeitung eine Zeitspanne von ca. 10 Tagen verstreichen zu lassen, während der allerdings mehr als die Hälfte des  $^{131}\text{J}$  bereits zerfällt.

#### Physikalische und chemische Eigenschaften des Jods

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Jods lassen die Destillation als Trennoperation von Tellur oder von den Uranspaltprodukten am aussichtsreichsten erscheinen. Der Schmelzpunkt des Jods liegt bei  $113,7^\circ\text{C}$ , sein Siedepunkt bei  $184,5^\circ\text{C}$ . Außerdem besitzt Jod bereits im festen Zustand einen erheblichen Dampfdruck, so daß es sublimierbar ist. Aus der Jodidform ist elementares Jod schon mit schwachen Oxydationsmitteln freizumachen.

In allen bekannten Isolierungsmethoden wird daher das  $^{131}\text{J}$  durch Destillation vom Bestrahlungsmaterial getrennt.

#### Nasse Destillation von $^{131}\text{J}$

G. T. Seaborg und J. Livingood isolierten 1938 zum ersten Mal  $^{131}\text{J}$  aus bestrahltem Tellur [27]. Nach Zusatz von NaJ als Träger lösten sie das Bestrahlungsmaterial in konzentrierter  $\text{HNO}_3$ . Das dabei freiwerdende Jod wurde in eine reduzierende alkalische Vorlage überdestilliert.

I. Perlman, I. L. Chaikoff und M. E. Morton konnten nach dieser Methode keine befriedigenden Resultate erzielen [28,

29, 30]. So lösten sie das elementare Tellur zunächst in einem Gemisch von Chromoxyd und heißer konzentrierter Schwefelsäure. Dabei wird das  $^{131}\text{J}$  zum nichtflüchtigen Jodat oxydiert. Nach dem Abkühlen des Gemisches reduzierten sie durch Zugabe eines Überschusses an Oxalsäure das Jodat zum elementaren Jod und destillierten es in eine reduzierende alkalische Vorlage. ( $\text{NaHSO}_3$ -Lösung). Um eine befriedigende Ausbeute zu erzielen, mußten sie dem Destillationsgemisch mehrere Male Wasser zufügen und erhielten dadurch ein stark verdünntes Destillat, das außerdem große Mengen  $\text{CO}_2$  enthielt, die von der oxydierten Oxalsäure herrührten. Das Destillat wurde eingedampft, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Vertreibung des  $\text{CO}_2$  angesäuert, und nach Zugabe von konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde das Jod abermals in eine alkalische Vorlage überdestilliert. Ausbeute und Reinheit des Produkts wurden bei dieser Methode nicht angegeben.

Nach diesem Abtrennverfahren wurde 1947 in Oak Ridge regelmäßig  $^{131}\text{J}$  hergestellt [34].

1949 verbesserten A. W. Kenny und W. T. Spragg in England dieses Destillationsverfahren, in dem sie die Konzentrationen der Oxydations- und Reduktionslösungen veränderten und außerdem einen weiteren Oxydations-Reduktions-Zyklus mit  $\text{KMnO}_4$  und Oxalsäure einführten [31, 32]. Dadurch erreichten sie eine größere chemische Reinheit des Endprodukts und eine höhere Destillationsausbeute. Sie wird von den Autoren mit 90% angegeben.

Das Verfahren wurde von W. J. Arrol technisch ausgebaut und mehrere Jahre routinemäßig betrieben [33, 34]. Dabei wurden jeweils 150 g Te in einer Charge verarbeitet und daraus 300–400 mC  $^{131}\text{J}$  isoliert. Das verwendete Tellur enthielt als Verunreinigung 2–4 ppm stabiles Jod, wodurch die spezifische Aktivität der  $^{131}\text{J}$ -Lösung auf etwa 0,5–1 C/mg herabgesetzt wurde (Abb. 5).

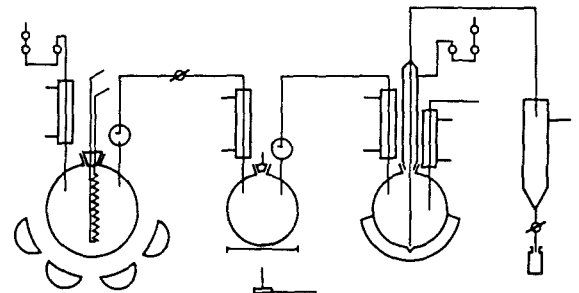


Abb. 5:  $^{131}\text{J}$ -Apparatur nach Arrol-Evans

Von R. Constant wurde 1958 eine neue nasse Destillationsmethode entwickelt, die weitere Verbesserungen brachte [35]. Bestrahlt wird Tellursäure ( $\text{H}_6\text{TeO}_6$ ), die in Wasser löslich ist. Beim ersten Schritt des Verarbeitungsganges, dem Lösen des Bestrahlungsmaterials, entfällt damit die heftige Reaktion, die mit der Oxydation des elementaren Tellurs ver-

Tafel III: Ausschnitt aus der Nuklidkarte

Xe 122 19 h K, $\gamma$ 0,18, 0,23	Xe 123 1,8 h $\beta^+$ 1,7 $\gamma$ 0,15	Xe 124 0,094 $\alpha$ 7,4	Xe 125 55 s 18 h K, $\gamma$ 0,075 0,19 $\gamma$ 0,11 0,24, 0,06-0,5	Xe 126 0,092	Xe 127 75 s 36,4 d J 0,18 0,20 $\gamma$ 0,13 0,04- 0,36	Xe 128 1,92 $\alpha$ < 5	Xe 129 8 d 26,4 J 0,2 $\gamma$ 0,04 $\alpha$ 5	Xe 130 4,1 $\alpha$ 5	Xe 131 12 d 21,2 J 0,16 $\alpha$ 1,20	Xe 132 26,9 $\alpha$ 5 + 0,2	Xe 133 2,3d   5,65 d J 0,23 $\beta^+$ 0,35 0,16, 0,38	Xe 134 10,4 $\alpha$ 0,5 + 0,2	Xe 135 15m 9,2 h J 0,91 1,6, 3,55 0,25 0,47 $\alpha$ 2700 000
J 121 2,0 h $\beta^+$ 1,13, ... $\gamma$ 0,21	J 122 3,5 m $\beta^+$ 3,12 kein $\gamma$	J 123 13,0 h $\gamma$ 0,16 K	J 124 4,0 d K, $\beta^+$ 2,2, 1,5, $\gamma$ 0,6, 0,7, 2,2	J 125 60 d K, L $\gamma$ 0,035	J 126 2,6h   13,3 d K, $\beta^+$ 1,1, 0,46 $\beta^+$ 0,87, 1,25 $\gamma$ 0,38, 0,62 0,5, 1,4	J 127 100 $\alpha$ 5,6	J 128 25,0 m K, $\beta^+$ 2,1, 1,6 $\gamma$ 0,45, 0,53, 0,98, 0,74	J 129 1,7 · 10 <sup>7</sup> a $\beta^+$ 0,15 $\gamma$ 0,038 $\alpha$ 7, 11	J 130 12,6 h $\beta^+$ 0,4, 1,02 $\gamma$ 0,53, 0,66, 0,74, 1,15, ...	J 131 8,05 d $\beta^+$ 0,61, 0,25, 0,81, $\alpha$ 50 $\gamma$ 0,36, 0,08-0,72 0,53-2,2	J 132 2,3 h $\beta^+$ 1,53, 1,16 0,9, 2,12 $\gamma$ 0,67, 0,78, 1,4	J 133 21 h $\beta^+$ 1,3, 0,4 $\gamma$ 0,53, 0,85, 1,4	J 134 52 m 2,68, 2,16, 1,6, 3,55 0,25 0,47 $\alpha$ 2700 000
Te 120 0,091 $\alpha$ 70	Te 121 150 d   17 d J 0,06 K $\beta^+$ 0,21 $\gamma$ 0,13, 0,51, ...	Te 122 2,5 $\alpha$ 1,1 + 2,6	Te 123 104 d   0,88 J 0,09 $\gamma$ 0,16 $\alpha$ 410	Te 124 4,6 $\alpha$ 5 + 6,8	Te 125 58 d   7,0 J 0,11 $\gamma$ 0,04 $\alpha$ 1,56	Te 126 18,7 $\alpha$ 0,59 + 0,8	Te 127 105 d   9,4 h J 0,09 $\beta^+$ 0,70 $\gamma$ 0,42 0,059, 0,06, 0,66	Te 128 31,8 $\alpha$ 0,015 + 0,13	Te 129 41 d   74 m J 0,11 $\beta^+$ 1,45 $\gamma$ 0,19, 0,03 1,12	Te 130 34,4 $\alpha$ 0,008 + 0,27	Te 131 1,2 d   25 m $\beta^+$ 0,42 0,57, 2,5 1,4, 1,7 0,18 0,15 0,46-1,1	Te 132 75 h $\beta^+$ 0,22; ... $\gamma$ 0,23, 0,053;	Te 133 53m ~ 2m $\beta^+$ 1,3, 2,4 0,6 1,0

bunden ist. Das Jod wird nicht zum Jodat oxydiert und ein Mitreißen von Bestrahlungsmaterial bzw. Reagenzien in die Vorlage ist ausgeschlossen. Die wäßrige Lösung der Tellursäure versetzt man mit konzentrierter  $H_2SO_4$  (auf etwa 7%  $H_2SO_4$ ) und erhitzt zum Sieden. Durch die Tellursäure wird das  $^{131}J$  zum elementaren Jod oxydiert und in eine reduzierende Vorlage, die  $n/100 Na_2S_2O_3$ -Lösung und  $n/50 Na_2CO_3$ -Lösung enthält, destilliert. Das Jod destilliert jedoch nur sehr langsam, so daß man bei der Verarbeitung von 150 g  $H_6TeO_6$  etwa 800 ml Destillat erhält, wenn die Ausbeute über 90% betragen soll. Ein Einengen des Destillats zur Erhöhung der spezifischen Aktivität der Lösung (mC/ml) ist daher meist notwendig. Die Lösung ist jedoch frei von chemischen und radioaktiven Verunreinigungen, so daß sie keiner weiteren Reinigung bedarf (Abb. 6).

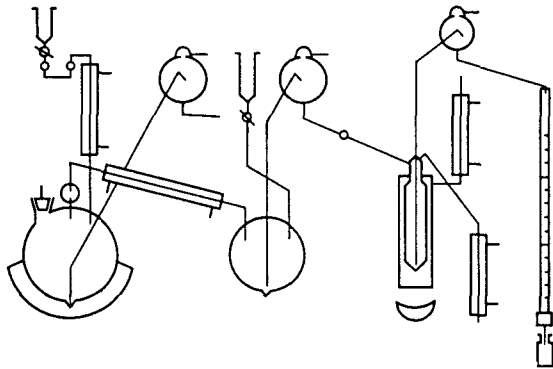


Abb. 6:  $^{131}J$ -Apparatur nach Constant

Das Verfahren von R. Constant wurde in Saclay geringfügig verändert und dient heute zur routinemäßigen Herstellung des  $^{131}J$  [36, 37]. Mit Hilfe eines geringen Zusatzes an Trägerjod ( $50 \gamma KJO_3$  und  $350 \gamma KJ$  bei 200 g  $H_6TeO_6$ ) konnte die Destillationsgeschwindigkeit etwa auf das Zehnfache gesteigert werden, wodurch 90% des  $^{131}J$  mit den ersten 60 ml Destillat übergehen und ein Einengen des Destillats überflüssig wird. Die gesamte Verarbeitungszeit beträgt etwa 3 Stunden.

#### Trockene Destillation von $^{131}J$

Eine völlig neue Methode führten K. Taugböl und K. Samsahl 1954 in Kjeller, Norwegen, mit der trockenen Destillation von  $^{131}J$  ein [38]. Sie bestrahlten hochreines Tellurdioxyd als Pulver. In einem Quarzgefäß wurde das bestrahlte Material bei einem Unterdruck von  $2 \times 10^{-2}$  mm Hg auf 650 bis 700 °C erhitzt, wobei das  $^{131}J$  als elementares Jod in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle überdestilliert wird. Durch Ausheizen der Falle wird das Jod mit einem Gasstrom in eine alkalische Vorlage getrieben. Diese Rohlösung mußte im Anfang der Entwicklung nochmals durch Destillation gereinigt werden. Bei 2–4stündigem Erhitzen erzielten die Autoren Ausbeuten bis über 90% (Abb. 7).

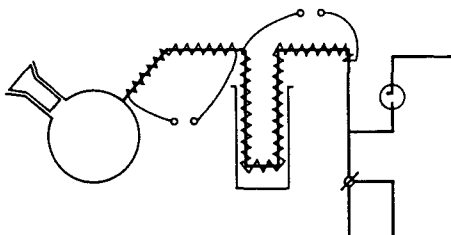


Abb. 7:  $^{131}J$ -Apparatur nach Taugböl-Samsahl

Etwa zu der gleichen Zeit wurde von C. Evans und J. Stevenson in England ein Patent angemeldet, das im wesentlichen die gleiche Isolierungsmethode von  $^{131}J$  beschreibt [39]. Allerdings arbeitet dieses Verfahren bei normalem Druck und in einer Sauerstoffatmosphäre. Die Dauer der Destillation wird dadurch auf ca. 24 Stunden verlängert. Man erhält ein Destillat, das ohne weitere Reinigung verwendbar ist.

Die Weiterentwicklung des ursprünglichen Verfahrens von K. Taugböl und K. Samsahl durch K. Taugböl und J. B. Dahl führte zu einer Angleichung an das englische Verfahren [40] (Abb. 8).

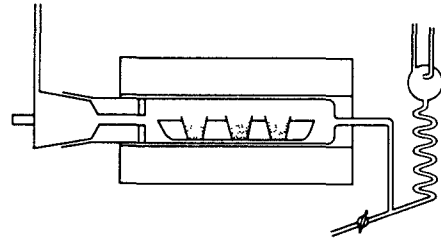


Abb. 8:  $^{131}J$ -Apparatur nach Taugböl-Dahl

Die trockene Destillation kann als vorläufiger Abschluß der Entwicklung der Herstellungsmethoden für  $^{131}J$  aus bestrahltem Tellur angesehen werden. Das Isolierungsverfahren wurde so stark vereinfacht, daß eine weitere Entwicklungsarbeit in dieser Richtung nicht mehr lohnenswert erscheint. Hinzu kommt, daß das von  $^{131}J$  befreite  $TeO_2$ -Pulver für weitere Bestrahlungen verwendungsfähig bleibt und lediglich ein Zusammensintern des  $TeO_2$  den Kreislauf Bestrahlung–Abtrennung–Bestrahlung unterbricht. Die Manipulationen des bestrahlten Materials können auf ein Minimum herabgesetzt werden, wenn man, wie z. B. in England, Norwegen und Polen, das  $TeO_2$ -Pulver in Quarzgefäßen bestrahlt, die zur Destillation des  $^{131}J$  lediglich an eine Apparatur angeschlossen werden und nach der Destillation erneut ohne Umfüllen bestrahlt werden können. Die Isolierungsmethode ist selbst bei einer Destillationsausbeute von nur 16%, wie sie im Kernforschungszentrum Warschau am polnischen Reaktor EWA erreicht wird, durch die Einfachheit ihrer Arbeitsmethode wirtschaftlich [41] (Abb. 9).

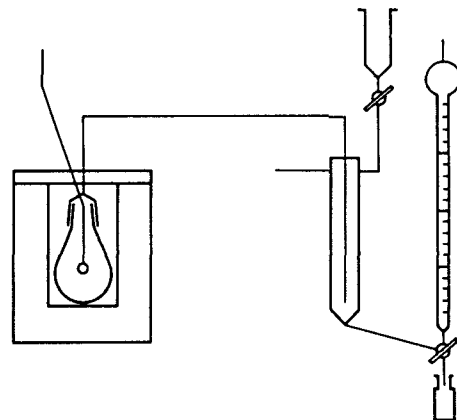


Abb. 9:  $^{131}J$ -Apparatur nach Zelenay-Plejewski

#### $^{131}J$ als Uran-Spaltprodukt

Schon zwei Jahre nach dem Anlaufen der Routineproduktion des  $^{131}J$  aus Tellur wurde in Oak Ridge eine neue Quelle für die Gewinnung von  $^{131}J$  erschlossen [42]. Ursache dafür war die steigende Nachfrage nach  $^{131}J$ , das in den geforder-

ten Aktivitäten nicht mehr durch Bestrahlung von Tellur hergestellt werden konnte. Die hohe Spaltausbeute des  $^{131}\text{J}$  erlaubt eine wirtschaftliche Abtrennung des Nuklids aus bestrahltem Uran. Außerdem werden durch das Einbringen des Bestrahlungsmaterials in den Reaktor noch zusätzlich Neutronen erzeugt, im Gegensatz zur Bestrahlung von Tellur, wo Neutronen absorbiert werden.

Allerdings kann das  $^{131}\text{J}$  nicht aus verbrauchten Uran-Brennelementen abgetrennt werden, da diese für gewöhnlich mehrere Monate lagern, ehe sie wieder aufgearbeitet werden. Es werden daher für die  $^{131}\text{J}$ -Produktion besondere Uranstäbe kurzzeitig bestrahlt.

Die Abtrennung des  $^{131}\text{J}$  verläuft bei allen heute verwendeten Verfahren mit geringen Abweichungen nach der gleichen Methode [43, 44, 45]. Die chemisch oder mechanisch enthülsten Uranstäbe werden in konzentrierter  $\text{HNO}_3$  gelöst, wobei ca. 30% des  $^{131}\text{J}$  abdestillieren und in einer Vorlage aufgefangen werden. Weitere 50% gewinnt man durch nachträgliches Erhitzen der Uranlösung, während ca. 20% zurückbleiben. Das Erhitzen der Uranlösung kann auch durch Einleiten durch Wasserdampf erfolgen. Aus den Destillaten, die neben dem Spaltjod noch  $\text{HNO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  enthalten, wird zur Verringerung des Volumens das Jod nochmals abdestilliert und danach ähnlich wie beim Verfahren nach *Kenny-Spragg* durch Oxydation-Reduktions-Zyklen gereinigt. Die Anlagen für die Gewinnung von Spaltjod in Oak Ridge können in einer Charge 25–100 Curie  $^{131}\text{J}$  herstellen.

#### Gegenüberstellung

Die Gewinnung von Spaltjod erfordert im Verhältnis zur  $^{131}\text{J}$ -Gewinnung aus Tellur einen weitaus größeren technischen Aufwand. Da die zur Verarbeitung gelangenden Aktivitäten wegen der Anwesenheit der anderen Spaltprodukte in der Größenordnung von Kilocurie liegen, kann eine Aufarbeitung nur in heißen Zellen erfolgen. Andererseits können aus der von Spaltjod befreiten Uranlösung weitere kurzlebige Spaltprodukte wie  $^{140}\text{Ba}$  und  $^{89}\text{Sr}$  abgetrennt werden, so daß die Kosten für das einzelne Nuklid dadurch gesenkt werden. Die Gewinnung von Spaltjod ist nur für größere Isotopenproduktionszentren wirtschaftlich.

In England wird neben der Produktion von  $^{131}\text{J}$  aus Tellur eine Anlage zur Herstellung von Spaltjod betrieben. In Oak Ridge ist seit September 1948 Spaltjod die Hauptquelle des produzierten  $^{131}\text{J}$ .

(Eingegangen am 28. 11. 1961)

#### Literatur

- [1] Radioactive Chemicals. Catalogue issued by the Radiochemical Centre Amersham (1959)
- [2] Hürlimann, T., und Huber, P.: Die Reaktionsquerschnitte von  $\text{S}(n, \alpha)$ ,  $\text{Si}$  und  $\text{S}(n, p)$  für Neutronenenergien von 2,2 bis 4,0 MeV, *Helv. Phys. Acta* Vol. 28 (1955) S. 33–48
- [3] Allen, L. Jr., Biggers, W. A., Prestwood, R. J., and Smith, R. K.: Cross Sections for the  $^{32}\text{S}(n, p)$ ,  $^{32}\text{P}$  and the  $^{32}\text{S}(n, \alpha)$ ,  $^{31}\text{Si}$  Reactions, *Phys. Rev.*, Vol. 107, Nr. 5 (1957) S. 1363–1366
- [4] Lüscher, E., Ricamo, R., Scherrer, P., Zünti, W.: Über die Energieabhängigkeit der Prozesse  $^{32}\text{S}(n, p)$ ,  $^{32}\text{P}$  und  $^{31}\text{P}(n, p)$ ,  $^{31}\text{Si}$ , *Helv. Phys. Acta*, Bd. 23, S. 561–6 (1950) Suppl. III
- [5] Westermarck, E. G. T., Fogelstrom-Fineman, I. G. A., and Forberg, S. R.: An Approach to the Production of Phosphorus-33 in Millicurie Quantities, International Conference on Radioisotopes in Scientific Research Paris (1957), Bericht RIC/12
- [6] Westermarck, E. G. T.: Production of  $^{32}\text{P}$  with Thermal Neutrons. *Phys. Rev.* Vol. 88, S. 573 (1952)
- [7] Fogelstrom, I. G. A., und Westermarck, E. G. T.: Production of Phosphorus-33 by Neutron Irradiation in Sulphur. *Nucleonics* 14 Nr. 2, 62–5 (1956)
- [8] Fermi, E., Amaldi, E., et al.: Artificial Radioactivity Produced by Neutron Bombardment. *Proc. Royal Soc. London* 146 A, 483–489 (1934)
- [9] Amaldi, E., D'Agostino, O., et al.: Artificial Radioactivity Produced by Neutron Bombardment II. *Proc. Royal Soc. London* A 149, 522–558 (1935)

- [10] Erbacher, O.: *Zeitschrift f. phys. Chemie* B 42, 173 (1939)
- [11] Cohn, W. E.: *Separation of Carrier-Free  $^{32}\text{P}$  from Sulphur*. MDDC-518 (1946)
- [12] Cohn, W. E.: Preparation of Carrier-Free Radioactive Phosphorus USA-Patent Nr. 2 653 076 Sept. 22 (1953) Isotope Branch Circular Nr. C-1 US AEC (1947)
- [13] Butler, J. N., Gissel, W. Y.: Separation of Phosphorus-32 From Sulphur-32. AEC-D-2850 (1947)
- [14] Rossin, A. D., Billerbeck, C. J., Delicate, W. S., Wendling, A. W.:  $^{32}\text{P}$  Production in the X-Reactor. KT-183 (1954)
- [15] Arrol, W. J., Hudswell, F.: The Production of Phosphorus-32 from Pile-Irradiated Sulphur. AERE I/R 1033 (1952)
- [16] Arrol, W. J.: A Rocking Autoclave for the Extraction of Phosphorus-32 from Pile-Irradiated Sulphur at the Curie Level of Activity. AERE I/R 822 (1951)
- [17] Arrol, W. J.: The Extraction of  $^{32}\text{P}$  from Pile-Irradiated Sulphur at the Curie Level of Activity. AERE I/R-748 (1951)
- [18] Booth, A. H.: Separation of  $^{32}\text{P}$  from Neutron-Irradiated Sulphur. *Can. J. Research*, Vol. 27 Sec. B, 933–937 (1949)
- [19] Evans, C. C., und Stevenson, J.: Improvements in or relating to Production of Radioactive Phosphorus. *British Patent Specification* No. 765, 489
- [20] Radioisotope Production Phosphorus-32. Isotopes Division Annual Report for 1957. ORNL-2492
- [21] Geithoff, D.: Die Herstellung von trägerfreiem Phosphor-32. KFK-62 (1961)
- [22] Samsahl, K., und Taugböhl, K.: A New Method for Extraction of Radioactive Phosphorus-32. JENER-35 (1955)
- [23] Samsahl, K.: Production of radioactive Phosphorus-32 from Pile-Irradiated Sulphur. JENER-41 (1956)
- [24] Samsahl, K.: Das JENER-Verfahren zur Herstellung von trägerfreiem Phosphor-32 aus neutronenbestrahltem Schwefel. *Atompraxis* 4. Jahrgang Heft 1 (1958) S. 15–17
- [25] Samsahl, K., und Taugböhl, K.: Verfahren zur Herstellung von radioaktivem Phosphor. Deutsches Bundespatent Nr. 1 041 482 (1956); Brit. Pat.-Nr. 671 359, Französ. Pat.-Nr. 1 040 365
- [26] Dahl, J. B.: On the Chemical States of Radioactive Phosphorus-32 Extracted into Water from Pile-Irradiated Sulphur. JENER-40 (1956)
- [27] Livingood, J. J., Seaborg, G. T.: Radioactive Isotopes of Iodine. *Phys. Rev.* Vol. 54, S. 775–782 (1938)
- [28] Perlman, I., Chaikoff, I. L., Morton, M. E.: Radioactive Iodine as an Indicator of the Metabolism of Iodine. *J. Biol. Chem.* 139, 433 (1941)
- [29] Perlman, I., Morton, M. E., Chaikoff, I. L.: *Endocrinology* 30, 487 (1942)
- [30] Ballantine, D. S.: Preparation of Carrier-Free Iodine. *National Nuclear Energy Series, Div. IV, Vol. 9, Paper 282*, p. 1639–41, McGraw-Hill, Inc. New York
- [31] Kenny, A. W., Spragg, W. T.: Production of  $^{131}\text{J}$  from Tellurium in Gleep. AERE C/R 349
- [32] Kenny, A. W., Spragg, W. T.: The Extraction of Carrier-Free  $^{131}\text{J}$  from Pile-Irradiated Tellurium. *Journ. Chem. Soc. (London)* 1949 Suppl. No. 2, p. 323–26
- [33] Arrol, W. J.: The Production of Iodine-131 from Pile Irradiated Tellurium at about the Curie Level of Activity. AERE I/R 777
- [34] Miles, B. J., Fletcher, C. W., Faires, R. A., Payne, B. R., Hudswell, F.: Production of  $^{131}\text{J}$  from Pile-Irradiated Tellurium. AERE I/R 1038
- [35] Constant, R.: Production de  $^{131}\text{J}$  sans porteur à partir d'acide tellurique. *Journ. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1958, Vol. 7 p. 133–139
- [36] Douis, M.: Séparation chimique de quelques radioéléments importants. *Bull. d'Inf. Scient. et Techn. (CEA)* No. 27, Mars 1959 p. 18–23
- [37] Jolchine, Y.: La préparation des radioéléments les plus importants. *Bull. d'Inf. Scient. et Techn. (CEA)* No. 51, Mai 1961, p. 34–40
- [38] Taugböhl, K., Samsahl, K.: A New Method for Production of Radioactive Iodine-131. JENER Report No. 34 (1954)
- [39] Evans, C. C., Stevenson, J.: Improvements in or relating to Production of Radioactive Iodine-131. *British Patent Specification* 763865 Dez. 1956
- [40] Taugböhl, K., Dahl, J. B.: A Simple Apparatus for Production of Radioactive Iodine-131 by Dry Distillation from Pile-Irradiated Tellurium Dioxide. JENER Report No. 52 (1957)
- [41] Zelenay, T., Plejowski, R.: Die Herstellung des trägerfreien Jods-131 aus im polnischen Reaktor »EWA« bestrahltem Telluridioxyd. Bericht No. 190/XIII des Instytut Badan Jadrowych, Warschau, Nov. 1960
- [42] Rupp, A. F., Beauchamp, E. E., Farmakes, I. R.: Production of Fission-Product Iodine-131. ORNL-1047
- [43] Arrol, W. J., Chadwick, J., Eakins, J.: The Preparation from Irradiated Uranium of Iodine-131 and certain other Fission Products. *Progress in Nuclear Energy, Series III, Process Chemistry*, Vol. 1, p. 356–61, Pergamon Press, London 1956
- [44] Rupp, A. F.: Large-Scale Production of Radioisotopes. *At. Conf. Genf* 1955, Paper 314, Vol. 14, p. 68–84
- [45] Rupp, A. F.: The Preparation of Radioisotopes. *Progress in Nuclear Energy, Series III, Process Chemistry*, Vol. 1 p. 345–355, Pergamon Press, London 1956