

KFK-115

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

September 1962

KFK 115

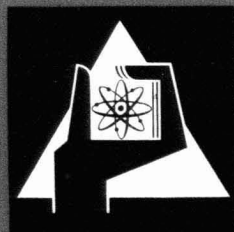
Institut für Radiochemie

Über die Herstellung von Si^{32} durch einen
(t,p)-Prozeß

D. Geithoff

Trennung natürlicher Radionuklide mittels
Ammoniummolybdatophosphat auf Papierträger

Heinrich J. Schroeder



KERNREAKTOR

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

KARLSRUHE

KERNREAKTOR
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.
Verwaltung der Zentralfücherei

20. Nov. 1962

Über die Herstellung von Si^{32} durch einen (t, p) -Prozeß

Von D. GEITHOFF, Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. März 1962)

Zusammenfassung Mit Tritonen aus dem $\text{Li}^6(n, t)\text{He}^4$ -Prozeß wurde über die Reaktion $\text{Si}^{30}(t, p)\text{Si}^{32}$ das bisher wenig bekannte langlebige Nuklid Si^{32} hergestellt. Die Identität des Nuklids konnte mittels der Abtrennung und Identifizierung der Tochter P^{32} und durch den Tochteranstieg im radiochemisch gereinigten Si^{32} -Präparat nachgewiesen werden. Durch Vergleich der Bildungswahrscheinlichkeiten für die Reaktionen $\text{Mg}^{26}(t, p)\text{Mg}^{28}$ und $\text{Si}^{30}(t, p)\text{Si}^{32}$ wurde die Halbwertszeit des Si^{32} zu 650 Jahren bestimmt.

Summary Tritons produced by the process $\text{Li}^6(n, t)\text{He}^4$ were used to obtain the long-lived Si^{32} by means of the reaction $\text{Si}^{30}(t, p)\text{Si}^{32}$. The identity of the nuclide was proved by means of separation and identification of the daughter P^{32} and by the growth of the daughter activity in the Si^{32} sample following a silicon-phosphorus separation. A comparison of the probabilities of the reactions $\text{Mg}^{26}(t, p)\text{Mg}^{28}$ and $\text{Si}^{30}(t, p)\text{Si}^{32}$ led to a value of 650 years for the half-life of Si^{32} .

Résumé Des tritons produits par le processus $\text{Li}^6(n, t)\text{He}^4$ ont été utilisés pour la préparation du Si^{32} – isotope peu connu, à longue période – au moyen de la réaction $\text{Si}^{30}(t, p)\text{Si}^{32}$. L'identité de cette nuclide a été démontrée par l'isolation et l'identification du P^{32} produit par la transformation du Si^{32} ainsi que par l'accroissement de cette nuclide dans une préparation purifiée du Si^{32} . Une comparaison de la probabilité des réactions $\text{Mg}^{26}(t, p)\text{Mg}^{28}$ et $\text{Si}^{30}(t, p)\text{Si}^{32}$ donne une demi-période de 650 ans pour le Si^{32} .

Einführung

Auf der Suche nach langlebigen Isotopen des Siliziums entdeckte M. LINDNER 1953^{1,2} bei der Kernzersplitterung von Cl^{37} mit 340 MeV Protonen ein β -aktives Silizium-Isotop, dem er die Massenzahl 32 zuschreiben konnte, da es ihm gelang, P^{32} als Tochterprodukt nachzuweisen. Die Analyse der Absorptionskurve ergab, daß das Si^{32} ein Negatronenstrahler von ca. 100 KeV β -Maximalenergie ist, entsprechend einer Reichweite von ungefähr 15 mg Al/cm². γ -Strahlen wurden

nicht festgestellt. Das Si^{32} ist so langlebig, daß innerhalb der mehrmonatigen Versuchszeit keine Aktivitätsabnahme zu beobachten war. Die Halbwertszeit wurde daher aus der Bildungswahrscheinlichkeit der Si^{32} -Kerne bei der Kernzersplitterung des Cl^{37} errechnet, wobei die Wirkungsquerschnitte für die Reaktio-

¹ M. LINDNER, Heavy Isotopes of Magnesium and Silicon. Physic. Rev. 89, 1150 (1953).

² M. LINDNER, New Nuclides Produced in Chlorine Spallation. Physic. Rev. 91, 642-44 (1953).

nen Cl^{37} ($p, \alpha 2p$) $\text{Si}^{32}/\text{Cl}^{37}$ ($p, \alpha 2pn$) Si^{31} zur Vereinfachung gleichgesetzt wurden, obwohl G. RUDSTAM³ für dieses Verhältnis unter ähnlichen Bedingungen den Wert 0,2 gefunden hat. Die von M. LINDNER errechnete Halbwertszeit beträgt 710 Jahre. Legt man jedoch das Wirkungsquerschnittsverhältnis von RUDSTAM den Berechnungen zugrunde, so erhält man als Halbwertszeit 140 Jahre.

A. TURKEVICH und A. SAMUELS bestätigten 1954⁴ die Existenz des Si^{32} . Sie stellten das Nuklid durch Neutronenbestrahlung von Quarz nach der Reaktion $\text{Si}^{30} (n, \gamma) \text{Si}^{31} (n, \gamma) \text{Si}^{32}$ her, wobei die Identität des Si^{32} durch Abmelken der Tochter P^{32} bewiesen wurde. Als Quotient von Halbwertszeit des Si^{32} in Jahren und Neutronen-Einfangsquerschnitt des Si^{31} in barn fanden die Autoren den Wert 600, der auch später von L. P. ROY und L. YAFFE⁵ bestätigt wurde.

1959 wurde Si^{32} von D. LAL, E. GOLDBERG und M. KOIDE in der Natur aufgefunden^{6,7}. Es wird angenommen, daß es durch Einwirkung der kosmischen Strahlung auf Argon in der Atmosphäre gebildet wird.

Kernreaktion $\text{Si}^{30} (t, p) \text{Si}^{32}$

Eigene Versuche zielten auf die Herstellung von Si^{32} durch einen t, p -Prozeß hin. Die Reaktion $\text{Si}^{30} (t, p) \text{Si}^{32}$ ist mit einem Q -Wert von +7,42 MeV exotherm⁸. Allerdings besitzt das Si^{30} gegenüber dem Triton einen Potentialwall von 2,95 MeV. Berücksichtigt man ferner die Impulsübertragung beim Stoß, so kommt man für Tritonen zu einer Schwellenenergie von 3,25 MeV.

Eine ergiebige Quelle von Tritonen ist die $\text{Li}^6 (n, t) \text{He}^4$ -Reaktion, die mit thermischen Neutronen einen Wirkungsquerschnitt von 950 barn hat. Dabei entstehen Tritonen mit einer Energie von 2,73 MeV⁹. Eine Reihe von Radionukliden wie z. B. F^{18} , Mg^{28} und Al^{29} sind durch Bestrahlung mit Tritonen des erwähnten Ursprungs erzeugt worden^{10, 11, 12, 13, 14}. Dabei zeigte es sich, daß das Triton auch zu einer Reaktion fähig ist, wenn seine Energie unterhalb der Potentialschwelle liegt. Dieser Effekt kann durch eine Polarisierung des Tritons kurz vor der Reaktion (t, p) durch das COULOMB-Feld des TARGET-Kerns erklärt werden, wobei der positive Teil des Tritons außerhalb des Potentialwalles bleibt. Bei Kernreaktionen mit niederenergetischen Deuteronen ist eine solche Reaktion mit vorangehender Polarisierung unter dem Namen PHILIPS-OFFENHEIMER-Prozeß bekannt. Da die Reichweite der aus dem Lithium erzeugten Tritonen nur gering ist (in Luft 6 cm, in Li 95μ)^{16, 17, 19}, müssen Targetmaterial und Lithium innig miteinander gemischt werden, was z. B. durch Herstellung einer Legierung oder einer chemischen Verbindung erreicht werden kann.

Chemische Abtrennung

In unserem Falle wurde eine Lithium-Silizium-Verbindung von der Zusammensetzung Li_2Si (33% Li, 67% Si) bei einem Flux von $1,9 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ 24 Tage im Reaktor bestrahlt. Etwa 7 Monate nach Bestrah-

lungsende wurde mit der Aufarbeitung begonnen. Das Si^{31} war in der Zwischenzeit zerfallen. Dennoch zeigte die bestrahlte Substanz eine hohe β - und γ -Aktivität, die wahrscheinlich auf aktivierte Verunreinigungen des Li_2Si zurückzuführen ist. Zur Abtrennung des Siliziums wurde die bestrahlte Substanz mit einem Überschuß von CaF_2 vermischt und mit konz. Schwefelsäure in einem besonderen Reaktionsgefäß aus rostfreiem Stahl (Abb. 1) ca. 60 min stark erhitzt. Das Silizium destillierte dabei als SiF_4 über. Es wurde in

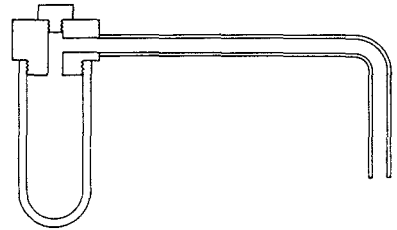


Abb. 1. Destilliergerät

einer mit H_2O gefüllten Vorlage aufgefangen und danach durch NH_4Cl -haltige Ammoniaklösung als Kieselsäure gefällt. Die einmalige Destillation führte noch nicht zu einem genügend reinen Produkt. So wurde die Destillation wiederholt und besonders darauf geachtet, daß kein Destillationsrückstand mit dem Destillat

³ G. RUDSTAM, P. C. STEVENSON und R. L. FOLGER, *Physic. Rev.* **87**, 358 (1952).

⁴ A. TURKEVICH und A. SAMUELS, Evidence for Si^{32} a Long-Lived Beta Emitter. *Physic. Rev.* **94**, 364 (1954).

⁵ L. P. ROY und L. YAFFE, Search For Successive Neutron Capture Reactions on Mg^{26} , Si^{30} and Cr^{54} . *Canad. J. Chem.* **35**, 176-179 (1957).

⁶ D. LAL, E. GOLDBERG und M. KOIDE, Cosmic-Ray-Produced Si^{32} in Nature. *Physic. Rev. Letters* **3**, No. 8, 380 (1959).

⁷ D. LAL, E. GOLDBERG und M. KOIDE, Cosmic-Ray-Produced Silicon-32 in Nature. *Science* **131**, 332-37 (1960).

⁸ F. EVERLING, L. A. KÖNIG, J. H. E. MATTAUCH und A. H. WAPSTRA, Nuclear Data Tables. US-Government Printing Office, Washington 25, D. C., 1960.

⁹ D. J. HUGHES, Pile Neutron Research, 118, 1953. Addison-Wesley Co., Cambridge, Mass.

¹⁰ E. IWERSEN und W. S. KOSKI, Triton-Induced Activities in Magnesium and Aluminium. *Physic. Rev.* **91**, 1229-31 (1953).

¹¹ N. JARMIE, Excitation Function of $\text{O}^{16}(t, n)\text{F}^{18}$. *Physic. Rev.* **98**, 41-42 (1955).

¹² R. MÜNZE und L. BARANIAK, Die Herstellung von trägerfreiem Na^{18}F . *Kernenergie* **3**, 989-91 (1960).

¹³ H. J. BORN und P. WILKNISS, Zur Aktivierungsanalyse von Sauerstoff mit Hilfe der Reaktion $\text{O}^{16}(t, n)\text{F}^{18}$. *Int. J. Appl. Rad. Isotopes* **10**, 133-136 (1961).

¹⁴ H. O. BANKS jr., Production of Fluorine-18. *Nucleonics* **13**, No. 12, p. 62 (1955).

¹⁵ C. E. MELLISH und G. W. CROCKFORD, Production of Mg^{28} in the Pile and Cyclotron at Harwell. *Int. J. Appl. Rad. Isotopes* **1**, 299-304 (1957).

¹⁶ E. POLLARD und W. L. DAVIDSON, Applied Nuclear Physics, p. 233. J. Wiley & Sons, New York 1942.

¹⁷ W. J. WHITEHOUSE und J. L. PUTMAN, Radioactive Isotopes, p. 69. Oxford Press 1953.

¹⁸ L. G. STANG, W. D. TUCKER et al., Development of Methods for the Production of Certain Short-Lived Radioisotopes. *Int. Conf. on Radioisotopes in Sci. Research. Bericht RIC/190* 1957.

¹⁹ R. G. OSMOND und A. A. SMALES, The Determination by Radioactivation of the Oxygen Content of Powdered Metals with particular Reference to Beryllium. *Analytica chim. Acta* **10**, 117-128 (1954).

mitgerissen wurde. Die Ausbeute der Destillation wurde dadurch allerdings auf etwa die Hälfte herabgesetzt. Das abermals als Kieselsäure gefällte Si wurde nach dem Verglühen zu SiO_2 mit einem Proportionalzähler gemessen.

Meßergebnisse

Das Präparat wurde zur Unterdrückung der β -Strahlung des Si^{32} ($E_{\beta_{\max}}$ 100 KeV) mit einer Al-Folie von 39 mg/cm^2 abgedeckt und die Anstiegskurve der nach-

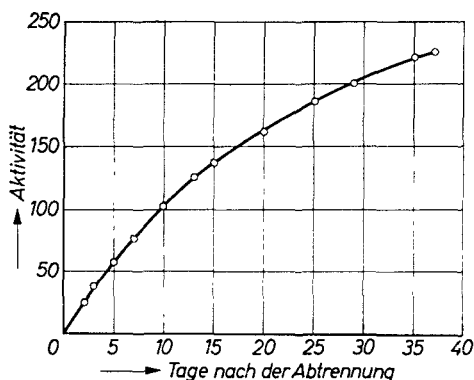


Abb. 2. Anstiegskurve des Siliziumpräparats

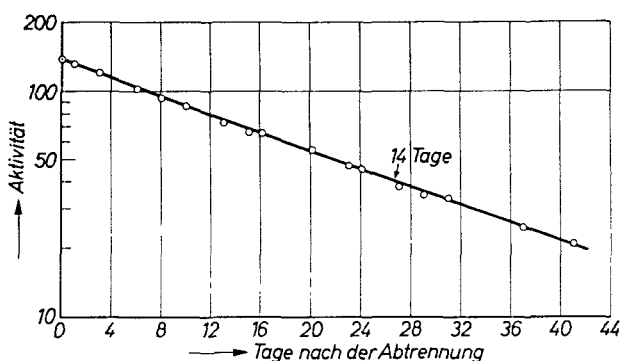


Abb. 3. Abfallskurve des abgetrennten Phosphorpräparats

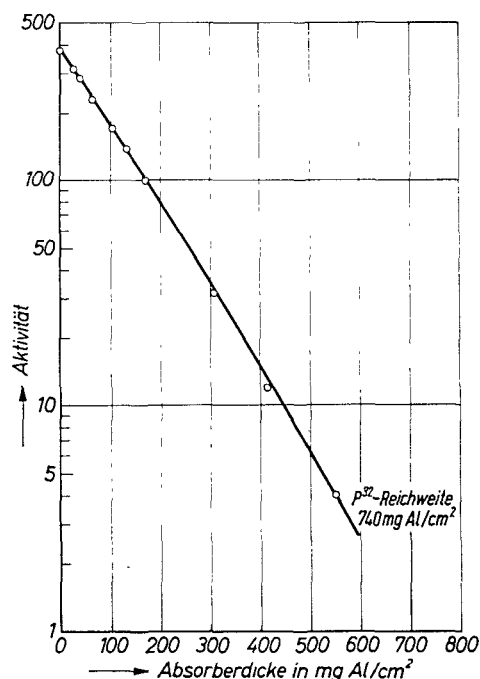


Abb. 4. Absorptionskurve des abgetrennten Phosphorpräparats

gebildeten Tochter P^{32} ($E_{\beta_{\max}}$ 1,7 MeV) aufgenommen (Abb. 2). Die Auswertung der Kurve ergab eine Halbwertszeit von ca. 14 Tagen. Zur Bestätigung wurde der nachgebildete P^{32} durch Kochen mit Salzsäure z. T. aus dem SiO_2 abgetrennt und nach dem Fällen als MgNH_4PO_4 die Abfallkurve gemessen (Abb. 3). Eine weitere Bestätigung der Identität des P^{32} lieferte die Absorptionskurve des abgetrennten MgNH_4PO_4 (Abb. 4).

Halbwertszeit des Si^{32}

Da die Halbwertszeit des Si^{32} bisher nur einmal, und zwar aus der Bildungswahrscheinlichkeit des Nuklides bei der Cl^{37} -Zersplitterung bestimmt wurde² und die zur Halbwertszeitberechnung gemachten Annahmen unsicher waren, wurde der Versuch gemacht, diesen Wert auf anderem Wege zu ermitteln. Durch Vergleich der Wirkungsquerschnitte von Mg^{26} und Si^{30} beim t, p -Prozeß wurde die Halbwertszeit des Si^{32} unabhängig vom bereits bekannten Wert folgendermaßen bestimmt: C. E. MELLISH und G. W. CROCKFORD haben die Sättigungsaktivität des Mg^{28} bei einem Neutronenfluß von $1,5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ für MgLi -Legierungen verschiedener Zusammensetzungen gemessen¹⁵. Aus der von ihnen veröffentlichten Kurve kann für eine Legierung von 33% Li und 67% Mg der Wert von $68 \mu\text{C Mg}^{28} + \text{Al}^{28}/\text{g Mg}$ mit relativ großer Genauigkeit extrapoliert werden. Die Bildungsgeschwindigkeit der Mg^{28} -Atome beträgt danach $1,25 \times 10^6 \text{ Atome/sec/g Mg}$. Nimmt man an, daß der Wirkungsquerschnitt für die Bildung des Si^{32} in der Verbindung Li_2Si gleichgroß ist, so erhält man nach Korrektur für die unterschiedlichen Isotopenhäufigkeiten und Atomgewichte den Wert $3 \times 10^5 \text{ Atome Si}^{32}/\text{sec/g Si}$.

Die Annahme, daß für Mg^{28} und Si^{32} gleiche Wirkungsquerschnitte vorliegen, stützt sich auf die Tatsache, daß Masse und Ladung der beiden TARGET-Kerne sich nur wenig unterscheiden. Der Potentialwall des Si^{30} für das Triton ist um weniger als 10% höher als der des Mg^{28} . Bei einer Reaktion nach Art des PHILIPS-OPPENHEIMER-Prozesses sollte dieser Unterschied praktisch keine Rolle spielen. Außerdem haben KUNDU und POOL²⁰ bei der Untersuchung der Reaktion $\text{Rh}^{103}(t, p)\text{Rh}^{105}$ keine Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von der Tritonenenergie feststellen können, was wiederum auf einen PHILIPS-OPPENHEIMER-Prozeß hindeutet.

Aus Bestrahlungszeit und Neutronenfluß wurde in unserem Meßpräparat eine Konzentration von $7,85 \times 10^{11}$ Atomen Si^{32} in 210,5 mg SiO_2 , entsprechend 98,4 mg Si, errechnet. Das Produkt aus Bestrahlungszeit und Neutronenfluß bestimmten wir durch Aktivitätsmessung einer mitbestrahlten Co-Sonde. Die Aktivitätsrate des Präparates wurde mit Hilfe eines Proportionalzählers bestimmt, wobei das SiO_2 mit 15 mg Al/cm^2 als Absorber abgedeckt wurde, um die weiche β -Strahlung des Si^{32} zu unterdrücken. So wurde nur der

²⁰ D. N. KUNDU und M. L. POOL, The (H^3, p) Reaction in Rh and Co and Probable Evidence of the Di-Neutron. Physic. Rev. 78, 22–26 (1948).

im Gleichgewicht befindliche P^{32} gemessen. Für die Zerfallsrate erhielten wir nach der Korrektur für die Absorption und Zählwirksamkeit 1500 Zerfälle P^{32} oder $\text{Si}^{32}/\text{min}$. Die Berechnung der Halbwertszeit aus den angeführten Daten ergab den Wert von 690 Jahren. Unter Berücksichtigung der Flux-Depression bei der Neutronenbestrahlung¹⁸ des Li_2Si sinkt die Halbwertszeit auf etwa 650 Jahre.

Das endgültige Ergebnis unserer Bestimmung ist damit eine Halbwertszeit von 650 Jahren für das Si^{32} . Der von uns ermittelte Wert für die Halbwertszeit des Si^{32} bestätigt damit die Annahme, die M. LINDNER für seine Halbwertszeitberechnung gemacht hat.

Herrn Prof. Dr. W. SEELMANN-EGGEBERT danke ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit und für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen. Für die Überlassung des Li_2Si bin ich den Herren Dr. A. WEISS und Dr. H. BAUMANN zu Dank verpflichtet. Herrn F. MICHEL möchte ich für seine Mithilfe bei der experimentellen Durchführung dieser Arbeit danken.

Nach Abschluß dieser Arbeit wurde eine Notiz ähnlichen Inhalts unter dem Titel „Untersuchung der Kernreaktion $\text{Si}^{30}(t, p)\text{Si}^{32}$ “ von K. JANTSCH in der Zeitschrift Kernenergie, 4. Jahrgang, Heft 10/11, 1961 veröffentlicht (eingegangen Zentralbücherei KFK 19. 1. 1962).

Trennung natürlicher Radionuklide mittels Ammoniummolybdatophosphat auf Papierträger

Von HEINRICH J. SCHROEDER, Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1962)

Zusammenfassung Trägerfreies Thallium (^{207}Tl [AcC''], ^{208}Tl [ThC'']) und Francium (^{223}Fr [AcK]) wurde aus dem Radionuklidgemisch der natürlichen radioaktiven Familien durch Ionenaustausch an Ammoniummolybdatophosphat, das auf Papier aufgezogen war, abgetrennt. Zur Anwendung gelangten eine Chromatographie- und eine Filtrationsmethode. Die Verfahren zeichnen sich durch Einfachheit und Schnelligkeit aus.

Summary Carrier-free thallium ($^{207}\text{Tl} = \text{AcC}''$, $^{208}\text{Tl} = \text{ThC}''$) and francium ($^{223}\text{Fr} = \text{AcK}$) have been separated from the mixtures of radionuclides occurring in natural radioactive families. Ammonium molybdatophosphate – supported on paper in a thin layer – was used as an ion exchanger. The methods used were either chromatography or filtration. They have the advantage of being simple and rapid.

Résumé Le thallium ($^{207}\text{Tl} = \text{AcC}''$, $^{208}\text{Tl} = \text{ThC}''$) et le francium ($^{223}\text{Fr} = \text{AcK}$) ont été isolés à partir des mélanges de radionuclides, qui font partie des familles radioactives naturelles. On a employé l'échange d'ions avec une couche de phosphomolybdate d'ammonium sur du papier. Les méthodes utilisées – la chromatographie et la filtration – sont remarquables pour leur simplicité et leur rapidité.

Ammoniummolybdatophosphat (AMP) kann als selektiver Kationenaustauscher für einwertige Kationen verwendet werden¹. Für analytische und präparative Trennungen wird das sehr feinkristalline AMP vorteilhaft auf Asbest (zur Verwendung als Säulenfüllung) oder auf Papier als Trägermaterial aufgezogen. Unter diesen Bedingungen sind sowohl Trennungen der Alkaliionen^{2, 3} wie auch Trennungen von Spaltprodukt-nukliden^{4, 5} gelungen.

Es wurde untersucht, ob es möglich ist, chromatographisch und durch Filtration eine Abtrennung der

Radioisotope des Tl und Fr aus dem Radionuklidgemisch der natürlichen radioaktiven Familien (Th- bzw. Ac-Reihe, siehe Abb. 1) mittels AMP auf Papierträger durchzuführen.

¹ J. VAN R. SMIT, J. J. JACOBS und W. ROBB, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **12**, 95 (1959).

² J. VAN R. SMIT, W. ROBB und J. J. JACOBS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **12**, 104 (1959).

³ G. ALBERTI und G. GRASSINI, *J. Chromatog.* **4**, 423 (1960).

⁴ J. VAN R. SMIT, W. ROBB und J. J. JACOBS, *Nucleonics* **17**, 116 (1959).

⁵ H. SCHROEDER, *J. Chromatog.* **6**, 361 (1961).

bringen auf das Papier wird die Trennung des Tl von Bi und Pb noch weiter um den Faktor 2 bis 10 verbessert. Abb. 2 zeigt die Abfallskurve des ThC'' bei Verwendung von HNO₃ (6 m) als Laufmittel und nach Zugabe von Titriplex zu der ThB-Lösung. Die Halbwertszeit⁶ des ThC'' beträgt $t_{1/2} = 3,1$ min.

2. Chromatographische Trennung

von AcC'' + AcK von Ac + Folgeprodukten

Von der im Gleichgewicht mit ihren Folgeprodukten stehenden Ac-Lösung (200 µg/ml) wurden jeweils 0,01 ml auf den Papierstreifen aufgetragen. Die zeitliche Änderung der Aktivität am Auftragspunkt (0 ± 0,3 cm) wurde sofort nach der Herausnahme des Streifens aus dem Laufmittel und kurzem Trocknen gemessen. Das Präparat wurde mit einer Al-Folie (12 mg/cm²) abgedeckt. Als Laufmittel wurde ebenfalls HNO₃ verwendet. Die Versuchsbedingungen und Trennfaktoren für AcC'' sind in Tab. 2 eingetragen.

Tabelle 2. Versuchsbedingungen und Trennfaktoren der Trennung AcC'' + AcK/Ac + Folgeprodukte bei Verwendung von AMP-Papier

(Laufmittel: HNO₃, Laufzeit: 10 min)

HNO ₃ - Konzentration [m]	Trennfaktor
0,1	keine Trennung
1	0,22 · 10 ³
2	0,33 · 10 ³
6	0,25 · 10 ³
2*	10 ³
6*	2 · 10 ³

* Der aktiven Lösung wurde 1 mg Titriplex vor dem Auftragen auf das Papier zugesetzt.

Die Trennfaktoren der Trennung (Tab. 2) ändern sich in Abhängigkeit von der Konzentration des Laufmittels nicht so stark wie die der ThC''/ThB + ThC-Trennung; aber auch hier läßt sich durch Vorbehandeln der Ac-Lösung mit Titriplex eine Verbesserung des Trennfaktors um etwa den Faktor 5 erzielen.

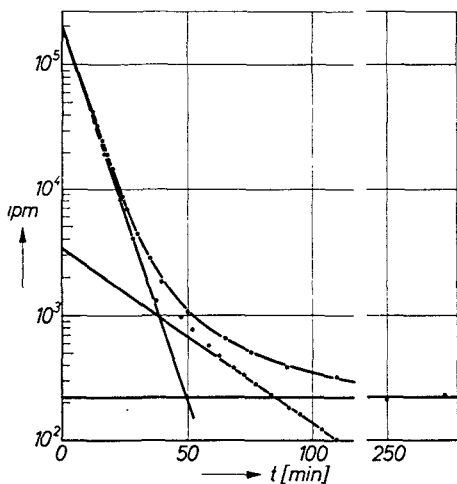


Abb. 3. Komplexe Abfallskurve AcC'' + AcK/Restaktivität und durch Kurvenanalyse ermittelte Abfallgeraden für AcC'' und AcK [AMP-Papier, Startpunkt, Laufmittel: HNO₃ (6 m), Laufzeit: 10 min, Ac-Lösung + Titriplex, Trennfaktor: ~ 10³]

Abb. 3 gibt die komplexe Abfallskurve der Aktivität am Startpunkt und die durch Kurvenanalyse ermittelten Abfallgeraden des AcC'' und AcK bei Verwendung von HNO₃ (6 m) und Titriplex wieder. Der hohe Trennfaktor für AcC'' von ~ 2 · 10³ zeigt, daß Ac und die anderen Folgeprodukte weitgehend vom Startpunkt weggewandert sind. Die Literaturwerte⁷ der Halbwertszeiten sind $t_{1/2AcC''} = 4,8$ min und $t_{1/2AcK} = 22$ min.

3. Chromatographische Trennung des AcK von Ac und Ac-Folgeprodukten einschließlich AcC''

Zur chromatographischen Trennung des AcK von allen anderen Aktivitäten der Ac-Familie mittels AMP-Papier gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

- Elution aller Aktivitäten außer AcK, einschließlich AcC'', vom Startpunkt unter Bedingungen, unter denen AcK noch nicht eluiert wird,
- Elution aller Aktivitäten außer AcK unter gleichzeitiger Oxydation des AcC'' zum dreiwertigen Valenzzustand bei Bedingungen, bei denen AcK nicht eluiert wird.

a) Elution

Es wurde erwartet, daß auf Grund der unterschiedlichen Affinität des Tl und des Fr zum AMP durch Verdrängungselution eine Tl-Fr-Trennung durchgeführt werden könnte. Die von VAN R. SMIT und Mitarbeitern¹ gemessenen Verteilungskoeffizienten (K_D -Werte) einiger einwertiger Kationen (Tab. 3) lassen erkennen, daß in der Reihe der Alkalielemente mit steigender Ordnungszahl ein starkes Anwachsen der K_D -Werte erfolgt (halblogarithmisch aufgetragen erhält man eine Gerade). Der K_D -Wert für Fr ist zwar nicht bekannt,

Tabelle 3. Verteilungskoeffizienten K_D ($\frac{ml}{g}$) einiger einwertiger Kationen mit AMP (gemessen in 0,1 m NH₄NO₃-Lösung, $pH = 2,0$)¹

Ion	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Fr ⁺	Ag ⁺	Tl ⁺
K_D -Wert	0	4	190	5500	?	26	4300

jedoch ändern sich in der homologen Alkalielementreihe eine ganze Reihe von Eigenschaften nahezu linear mit der Ordnungszahl⁷, so daß es sicherlich nicht unzulässig ist, anzunehmen, daß gilt: K_D -Wert des Fr > K_D -Wert des Cs. Da der K_D -Wert des Cs seinerseits größer als der K_D -Wert des Tl ist, wäre dann der K_D -Wert des Fr größer als der K_D -Wert des Tl, so daß eine Trennung möglich wäre.

Die bei vorausgegangenen Versuchen gesammelten Erfahrungen führten zur Ausarbeitung eines Verfahrens mit zwei unmittelbar nacheinander angewendeten Laufmitteln. Als Laufmittel wurden HNO₃ (6 m) für alle Radionuklide mit Ausnahme des AcC'' + AcK und NH₄NO₃-Lösung für AcC'' wegen der guten eluierenden

⁶ Nuklidkarte, 2. Auflage, herausgegeben vom Bundesministerium für Atomenergie, Verlag Gersbach & Sohn, München 34.

⁷ J. P. ADLOFF, Dissertation, Straßburg 1958.

Eigenschaften der NH_4^+ -Ionen für einwertige Ionen gewählt^{2,3,4}. Zunächst wurden mit HNO_3 (6 m), wie in Abschnitt 2 beschrieben, alle Nuklide außer AcC'' und AcK vom Startpunkt entfernt (Laufzeit: 5 min), sofort anschließend wurde NH_4NO_3 -Lösung (1 m) zur Elution des AcC'' eingesetzt (Laufzeit: 10 min). Vorversuche mit ^{204}Tl zeigten, daß bei den kurzen Laufzeiten mit diesem Verfahren eine ausreichende Trennung nicht erzielt werden kann, da sich unter den gegebenen Bedingungen Tl nicht quantitativ vom Startpunkt verdrängen läßt. Das Maximum der nach einer Laufzeit von 10 min erreichten ^{204}Tl -Aktivitätsverteilung liegt 1,2 cm vom Startpunkt entfernt.

Das Ergebnis eines nach diesem Verfahren durchgeführten Versuches zeigte, daß tatsächlich nur eine partielle Trennung eintritt (Abb. 4). Im radiochemischen Gleichgewicht ist das Aktivitätsverhältnis $\text{AcC}''/\text{AcK} \sim 100:1$, hier beträgt es nach der Trennung $\sim 40:1$.

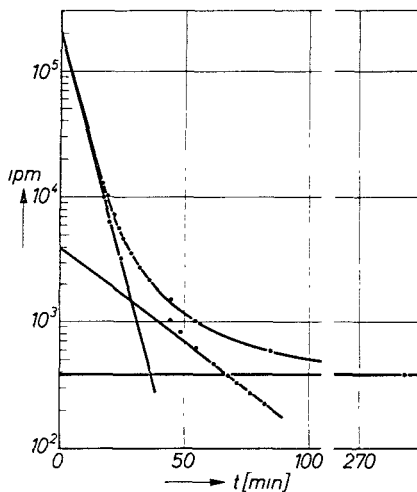


Abb. 4. Abfallskurve nach Trennung von $\text{AcK} + \text{AcC}''$ von $\text{Ac} + \text{Folgeprodukten}$ und nach partieller AcK/AcC'' -Trennung durch sukzessive Anwendung zweier Laufmittel [AMP-Papier, Startpunkt, 1. Laufmittel: HNO_3 (6 m), Laufzeit: 5 min. 2. Laufmittel: NH_4NO_3 -Lösung (10 m) Laufzeit: 10 min]

b) Oxydation des AcC'' vor dem Auftragen

Wesentlich bessere Trennungen lassen sich erzielen, wenn das Tl im dreiwertigen Valenzzustand vorliegt, da der Ionenaustausch am AMP in stark saurer Lösung nur für positiv einwertige Ionen spezifisch ist, nicht aber für Ionen mit höheren Wertigkeitsstufen. Versuche, das einmal am AMP befindliche Tl^+ zum Tl^{+++} zu oxydieren, gelangen nicht. Dagegen lassen sich Trennungen auf direktem Wege in folgender Weise erzielen: Die Ac -Lösung wird mit etwas festem NaBrO_3 versetzt, nach 15 min auf das AMP-Papier aufgetragen und sofort chromatographiert. Als Laufmittel wird NaBrO_3 -haltige HNO_3 (6 m) verwendet. Abb. 5 (Kurve A: Ohne Vortrennung) läßt die gute Trennung des AcK von Ac und allen anderen Ac -Folgeprodukten erkennen. Bezogen auf die AcK -Aktivität beträgt die Restaktivität etwa 3%. Anstelle von Bromat als Oxydationsmittel wurde auch Br_2 verwendet.

Die Trennung des AcK vom AcC'' kann noch weiter verbessert werden, wenn durch eine chemische Vortrennung eine Verschiebung des Aktivitätsverhältnisses AcC''/AcK zugunsten des AcK erfolgt. Dies läßt sich folgendermaßen ausführen: Ac und RdAc werden

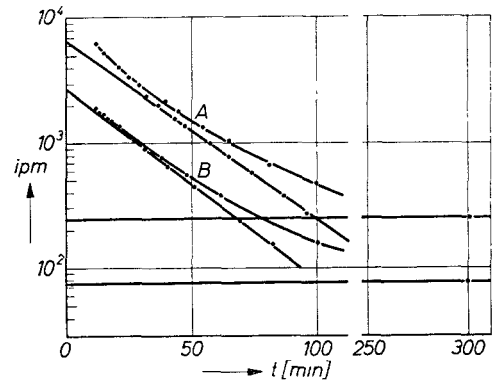


Abb. 5. Abfallskurve des AcK nach Trennung von $\text{Ac} + \text{Folgeprodukten}$ nach Oxydation des AcC'' in der Lösung [AMP-Papier, Startpunkt, Ac -Lösung + NaBrO_3 , Laufmittel: HNO_3 (6 m) + NaBrO_3 , Laufzeit: 10 min]. Kurve A: ohne Vortrennung; Kurve B: mit Vortrennung (siehe Text)

mit Eisenhydroxid ausgefällt und von der Lösung getrennt. Das Eisenhydroxid wird in HNO_3 aufgelöst; die Lösung wird nach etwa 1,5 Stunden mit NaBrO_3 versetzt und nach 2 Stunden auf das Papier aufgetragen und chromatographiert. Nach dieser Zeit steht AcK wieder nahezu im Gleichgewicht mit Ac , während AcC'' über RdAc zu weniger als 1% nachgewachsen ist, so daß das Aktivitätsverhältnis $\text{AcC}''/\text{AcK} < 1:1$ ist. Kurve B der Abb. 5 läßt beim Vergleich mit Kurve A die sehr gute Trennung AcK/AcC'' erkennen; es ist kein AcC'' mehr nachzuweisen. Die Restaktivität beträgt, bezogen auf AcK , etwa 2,5%.

4. Trennung des AcK von Ac und Ac -Folgeprodukten durch Filtration über AMP-Papier

Das chromatographische Verfahren der Trennung von Radionukliden mittels AMP-Papier führt zwar zu Trennungen, hat jedoch den Nachteil, daß eine Mindestlaufzeit von einigen Minuten zum Entfernen der nicht adsorbierten Radionuklide vom Startpunkt erforderlich ist, und daß die getrennten Radionuklide auf dem AMP-Papier fixiert sind.

Diese Nachteile können umgangen werden, wenn die Lösung über AMP-Papier *filtriert* wird (z. B. in einer HAHNSchen Nutsche, s. Abb. 6).

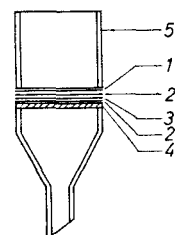


Abb. 6. HAHNSche Nutsche mit Filterpackung in schematischer Darstellung. 1 Papierfilter SS Nr. 595, 2 Membranfilter, 3 AMP-Papier-Filter, 4 G 1-Glasfritte mit Unterteil, 5 Aufsatz

Dieses Verfahren erlaubt es, ohne großen Aufwand rasche AcK-Abtrennungen auszuführen. Die Aktivität auf dem AMP-Papier-Filter kann

- a) direkt oder
- b) nach Entfernen vom Filter ausgemessen werden.

- a) Direkte Messung der Aktivität auf dem AMP-Papier-Filter

Die im Gleichgewicht mit den Folgeprodukten stehende brom- oder bromathaltige Ac-Lösung [HNO_3 (6 m)] wird über AMP-Papier-Filter innerhalb 15–30 sec abgesaugt. Mit HNO_3 (6 m) wird nachgewaschen. Das gut trockengesaugte Filter wird mit Tesafilm als Abdeckfolie auf einen Schieber geklebt und der Aktivitätsabfall nach weiterer Abdeckung mit einer Al-Folie (12 mg/cm²) gemessen. Mit Br_2 als Oxydationsmittel durchgeführte AcK–AcC''-Trennungen waren besser als die Trennungen, die mit Bromat erfolgten.

Die Trennfaktoren (auf AcK bezogen) liegen in beiden Fällen zwischen 3 und 10. Durch Kurvenanalyse (Abzug der Restaktivität von der gemessenen Kurve) erhält man trotzdem immer eine gute AcK-Abfallsgerade ($t_{1/2}$: 20 bis 23 min).

- b) Messung der Aktivität des AcK nach Entfernen vom AMP-Papier-Filter

Das am AMP ausgetauschte AcK läßt sich von diesem trennen, wenn das AMP aufgelöst und der Molybdatophosphat-Komplex an einem Anionenaustauscher ausgetauscht wird. Die Trennung läßt sich in 6 bis 7 min ausführen. Die nach Zerfall des AcK verbleibende Restaktivität beträgt 2–4% der auf $t = 0$ (Trennzeit) extrapolierten AcK-Aktivität (Abb. 7).

Es wurde folgende Vorschrift ausgearbeitet:

Ac-Lösung [HNO_3 (6 m)] wird mit etwas festem NaBrO_3 versetzt und nach 15 min über die Filterpackung (siehe Abb. 6) abgesaugt. Mit NaBrO_3 -haltiger HNO_3 (6 m) wird nachgewaschen. Die Filterpackung wird auseinandergenommen und das AMP-Papier-Filter in NH_3 -Lösung (halbkonz.), die etwas NaBrO_3 enthält, gelegt. Nach Auflösen des AMP wird durch Zugabe von Fe-Ionen Eisenhydroxid gefällt und anschließend die Lösung (+ Eisenhydroxid + Filter) auf

eine Anionenaustauschersäule (DOWEX-1 \times 8, 50 bis 100 mesh, OH^- -Form) gegeben. Die in der Säule befindliche AcK-haltige Lösung wird durch Nachwaschen mit NH_3 -Lösung (10^{-3} m) aus der Säule entfernt. Zur Messung wird die Lösung eingedampft.

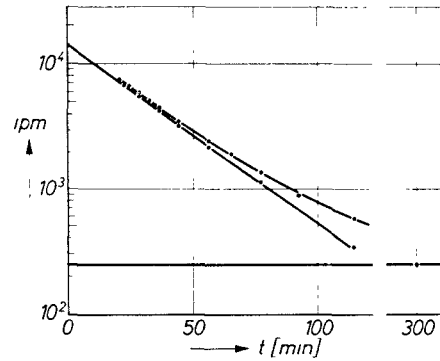


Abb. 7. Abfallskurve des AcK nach Trennung von Ac + Folgeprodukten durch Filtration über AMP-Papier-Filter und von AMP durch Anionenaustausch (nähere Erläuterungen siehe Text)

Die Möglichkeit, AcK durch NH_4^+ -Ionen vom AMP zu verdrängen, wurde wegen der benötigten hohen NH_4^+ -Ionenkonzentration und der Schwierigkeit, die NH_4^+ -Ionen in kurzer Zeit wieder zu entfernen, um eine salzarme AcK-Lösung zu erhalten, nicht untersucht.

Das beschriebene Verfahren läßt sich auch zur Abtrennung und Anreicherung von trägerfreiem und trägerarmen Cs aus Lösungen verwenden. Die nutzbare Kapazität des AMP-Filters für Cs beträgt bei einer Papierbehandlung von 8–10 mg AMP/cm² etwa 0,1 mg bei Aufnahme von Cs aus 2 m salpetersauren Lösungen, die sonst keine Salze enthalten. Eingehende Versuche zur Abtrennung von Cs aus Spaltproduktlösungen unter Erzielung eines hohen Dekontaminationsfaktors wurden ebenfalls durchgeführt. Über die Ergebnisse wird demnächst berichtet.

Herrn Prof. Dr. W. SEELMANN-EGGEBERT bin ich für wertvolle anregende Diskussionen zu besonderem Dank verpflichtet. Fräulein S. ROTHE und Herrn Dr. M. MUÑOZ habe ich für ihre Mithilfe bei den Experimenten zu danken.