

Isotope als Indikatoren für analytische Methoden

Erst die Fortschritte der letzten Dezennien haben uns die Natur der Isotope der chemischen Elemente erkennen lassen, ihre Eigenschaften, die Gesetzmäßigkeiten ihrer Umwandlungen, ihr Vorkommen, die Möglichkeiten ihrer künstlichen Gewinnung und nicht zuletzt diejenigen ihres Nachweises. Die Forschungen wurden zuerst durch die Radiochemie, später durch die Kernphysik vorangetrieben und die Führung liegt auch heute noch hier.

Der Chemiker will wissen, welche Rolle die Isotope in seinem eigenen Gebiet spielen, insbes. wo sie anwendbar sind. Wenn auch inzwischen Geologie, Biologie, Physiologie und eigentlich die gesamte Medizin, die gleiche Frage stellen, am meisten bearbeitet und heute bereits zu einer allgemeineren Einführung in Forschung und Praxis reif sind Isotopen-Methoden für die analytische Chemie. Vielleicht stellen sie sogar die zukunftsrichtigste Methode dieses Gebietes dar. — Es ist dem Chemiker nicht leicht, darin einzudringen, einige Kenntnisse aus der Kernphysik sind notwendig, das Schrifttum ist sehr zerstreut, das ausländische derzeit schwer zu erhalten, einfließende Bücher fehlen. Wir bringen daher in diesem und den nächsten Heften einige Berichte über die Isotopen-Forschung.

Deutschlands Anteil an dieser Neulanderoberung ist groß. Die Namen Bothe, Clusius, Geiger, Hahn, Heisenberg, Hertz, Mattauch, v. Weizsäcker haben Weltgeltung. Aber das Ausland hat über Erzeugung und Anwendung von Isotopen in den letzten Jahren viel mehr gearbeitet, als wir es tun konnten. Die Gründe dafür sind bekannt.

Das Arbeiten mit radioaktiven Atomarten

Von Prof. Dr. OTTO HAHN, Göttingen

Unterschied zwischen chemischen und radioaktiven Methoden

Zwischen chemischen und radioaktiven Untersuchungsmethoden besteht ein prinzipieller Unterschied. Bei den üblichen chemischen Reaktionen werden die unveränderlichen, stabilen Elemente zur Untersuchung gebracht. Dazu sind im allg. Trillionen von Atomen oder Molekülen notwendig. Bei den radioaktiven Methoden werden die im Augenblick der Messung sich umwandelnden Atome durch die dabei emittierten Strahlenteilchen gemessen. Die in der Zeitlichkeit sich umwandelnden Atome, nicht die Anzahl der vorhandenen, sind also ein Maß für die Nachweisbarkeit. Auf diese Weise gelingt der Nachweis chemischer Elemente weit unter der Nachweisbarkeit normaler chemischer Reaktionen. Denn die emittierten Strahlenteilchen lassen sich bis herunter zu den einzelnen Atomen, die die Teilchen aussenden, nachweisen. Daß dies möglich ist, röhrt von der großen Energie her, mit der die Strahlenteilchen aus den sich umwandelnden Atomen emittiert werden. Die Geschwindigkeit der α -Teilchen, also der Kerne des Helium-Atoms, beträgt bis zu 15000 km je Sekunde. Die dadurch bewirkte starke Ionisation der von den Teilchen getroffenen Gasmolekülen genügt zum Nachweis des einzelnen Helium-Kerns in der Wilson-Kammer oder einem Zählrohr.

Auch kleinste Substanzmengen behalten ihre spezifischen Eigenschaften

Wenn nun der Nachweis so empfindlich ist, dann fragen wir uns bis zu welcher Grenze behalten die Atome der Elemente ihre spezifischen chemischen Eigenschaften? Hören die charakteristischen Reaktionen nicht allmählich auf? Da ist es vielleicht ganz interessant, an die Versuche zu erinnern, die Straßmann u. Verf. seinerzeit zur Auffindung der Uran-Spaltung geführt haben.

Bei der Bestrahlung des Urans mit Neutronen hatten wir einige künstlich aktive Atomarten gefunden, die wir für Isotope des Radiums halten mußten. Es handelte sich um wenige tausend Atome, also Gewichtsmengen von etwa Trillionstel Gramm. Als Träger für diese winzigen Mengen diente Barium, das dem Radium ja sehr ähnlich ist. Unsere vermeintlichen Ra-Isotope verhielten sich aber nicht genau so, wie wir für Ra annehmen mußten. Wir konnten es beim Fraktionieren vom Ba nicht trennen, obgleich wir Wege einschlugen, die sich in vieljähriger Erfahrung für die Trennung des Radiums bzw. seines Isotops Mesothor vom Barium immer wieder bewährt hatten. Um nun zu prüfen, ob die wenigen tausend Atome unserer künstlich aktiven Atomarten sich doch nicht mehr als einwandfreie chemisch charakterisierte Elementvertreter verhielten, stellten wir uns winzig kleine Aktivitätsmengen von natürlichen Ra-Isotopen her. Die kleinen Mengen

verhielten sich genau so, wie sie sollten. Sie ließen sich als Bromide und Chloride anreichern, als Carbonate abreichern.

Dann mischten wir unsere schwachen künstlichen mit den schwachen natürlichen Isotopen, wiederholten die Fraktionierungen mit Ba und sahen, daß das natürliche Ra sich genau so, wie es sollte, allmählich vom Ba trennen ließ, das künstliche nicht. Die Entstehung von Ba aus dem Uran war damit nachgewiesen.

Durch diese Versuche sehen wir also, daß die chemischen Eigenschaften bis herab zu den minimalsten Konzentrationen erhalten bleiben.

Scheinbare Ausnahmen

Wenn nun beim Arbeiten mit aktiven Atomarten gelegentlich Ausnahmen gegen die chemische Natur des ihnen zugehörigen Elements aufzutreten scheinen, dann können wir umgekehrt sagen, daß das inaktive Element sich unter den gegebenen Bedingungen ebenso verhalten würde wie das viel leichter nachweisbare aktive Element.

Solche scheinbaren Ausnahmen trifft man des öfteren an.

Blei-Salze fallen bekanntlich mit Natronlauge nicht aus, wohl aber mit Ammoniak. Fällt man nun aber z. B. kleine Mengen Eisen-Salz, die das Blei-Isotop Th B enthalten, mit überschüssiger NaOH aus, dann bleibt das Blei nicht etwa in Lösung, sondern fällt genau so quantitativ mit dem $\text{Fe}(\text{OH})_3$, wie bei der Fällung mit NH_3 . Die kleinen Mengen Blei werden von dem oberflächenreichen Eisenhydroxyd-Niederschlag adsorbiert. Gewöhnliches Blei würde genau das gleiche tun. Man kann hier sogar das Adsorptionsvermögen oberflächenreicher Hydroxyd-Niederschläge durch allmähliche Zugabe von inaktivem Blei zum aktiven prüfen. Thorium löst sich in einem Überschuß von Ammoncarbonat auf, genau wie Uran. Das Thor-Isotop Uran X wird aber bei der Fällung von Hydroxyden, die in Ammoncarbonat unlöslich sind, bei der Behandlung von Uran mit $\text{NH}_3 + \text{Ammoncarbonat}$ fast quantitativ vom Uran abgetrennt. Die kleinen Mengen des Thor-Isotops werden adsorbiert, die großen Uran-Mengen lösen sich auf. Diese Trennung ist eine in der praktischen Radiochemie häufig gebrauchte Methode. Gibt man dem Uran wägbare Mengen Thorium zu, dann hört die Trennung auf. Umgekehrt könnte man sicher unwägbare Mengen eines Uran-Isotops von wägbaren Mengen Thorium auf genau die gleiche Weise trennen: Uran würde adsorbiert, Thorium ginge in Lösung.

Bedeutung der „Radiokolloide“

Liegt das unwägbare radioaktive Isotop in einer Form vor, in der es, wenn es in sichtbarer Menge vorhanden wäre, einen unlöslichen Niederschlag gäbe — also etwa das Ra in verd. schwefelsaurer Lösung als RaSO_4 , Wismut in wässriger Lösung als BiOCl

usw. —, dann genügen die unsichtbaren Staubteilchen und die Wände der Gefäße, in denen sich diese aktiven Isotope befinden, um die radioaktiven Atomarten als sog. „Radiokolloide“ aus der Lösung abzufangen. Solche Radiokolloide setzen sich allmählich ab, sie lassen sich mittels dichter Filter abfiltrieren und können u. U. zu erheblichen Aktivitätsverlusten in der Lösung führen, in der man sie erwartet.

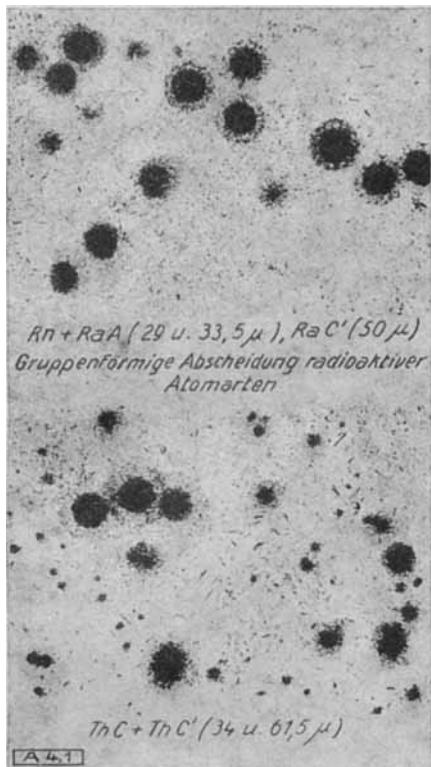


Bild 1
Einzelne „Radiokolloide“ in starker Vergrößerung

Bild 1 gibt in starker Vergrößerung die Radiographien einiger derartiger Radiokolloide wieder, charakterisiert durch die Reichweite ihrer Strahlen in einer photographischen Platte. Daß in der Tat nur die schwerlöslichen Verbindungen, auch wenn sie in praktisch gewichtsloser Menge vorliegen, derartige adsorbierbare Radiokolloide bilden, zeigt Bild 2. In Bild a sieht man die adsorbierten Teilchen des aktiven Niederschlags des Thoriums, also das α -strahlende Wismut-Isotop Th C, wenn der aktive Niederschlag in $1/1000$ HCl aufgenommen wurde; das Bi liegt als Oxychlorid vor. In Bild b ist das Radium-Isotop Th X, die Muttersubstanz des aktiven Niederschlags, unmittelbar nach dessen Entfernung ebenso auf die photographische Platte gebracht wie bei a; als leicht lösliches Chlorid zeigt es keine „Radiokolloide“. Bild c ist 10 h später aufgenommen: Th C hat sich nachgebildet, die Radiokolloide sind wieder erschienen.

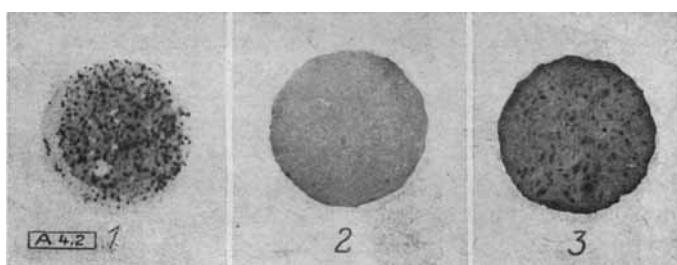


Bild 2
1) Radiokolloide des schwerlöslichen Th C-Oxychlorids (Wismut)
2) Keine Radiokolloide des Th-Chlorids (Radium)
3) Wieder nachgebildete Kolloide bei Th X + aktivem Niederschlag (Th C)

Vorteile grob kristallisierter Niederschläge

Ein sehr geringes Adsorptionsvermögen für fremde Atomarten haben oberflächenarme, kristallisierte Niederschläge. Hier gelingt

es oft, durch einmalige Fällung das radioaktive Isotop mit dem Salz des inaktiven isotopen Trägerelementes aus einer Mischung der verschiedensten aktiven Atomarten rein abzuscheiden. Gute Beispiele hierfür finden sich bei der Verarbeitung der zahlreichen Isotopenmischungen, die bei der Uran-Spaltung auftreten. So kann man z. B. die künstlich aktiven Barium-Isotope nach Zugabe wägbarer Barium-Mengen aus der salzauren Lösung des bestrahlten Urans mittels konz. Salzsäure bei einmaliger Fällung des Bariumchlorids praktisch rein erhalten, bei der Umfällung des Bariums sogar absolut frei von allen anderen Spaltprodukten und auch dem Uran und seinem Umwandlungsprodukt U X. Die Barium-Ausbeute ist dann allerdings nicht ganz quantitativ, sie läßt sich aber durch eine Barium-Bestimmung in der üblichen Weise leicht feststellen. Würde man statt des in der starken Salzsäure schwer löslichen Bariumchlorids etwa das zur quantitativen Barium-Fällung gewöhnlich verwendete BaSO₄ wählen, dann würde mit dem sehr oberflächenreichen BaSO₄ eine ganze Anzahl anderer künstlich aktiven Atomarten, einschließlich Uran und Uran X teilweise adsorbiert werden, die Methode würde also nicht zum Ziel führen.

Ahnlich schöne Abscheidungsmethoden wie für das Barium als Bariumchlorid haben wir für das Cäsium im Cäsiumsilicowolframat, für das Uran im Uranylnatriumacetat, für das Zirkon im Zirkonoxychlorid. Im letzteren Fall darf allerdings aktives Barium mit wägbaren Mengen Barium nicht anwesend sein, weil in der stark salzauren Lösung, aus der das Oxychlorid gefällt wird, das Ba als Chlorid ja ebenfalls gefällt würde; in dem Niederschlagsgemisch wären also sowohl das aktive Zirkon als auch das aktive Barium vorhanden.

Voraussetzung für die günstig verlaufenden, also die reinen Isotope allein liefernden Reaktionen ist gute Kristallisierbarkeit der Niederschläge. Dabei ist es nicht einmal nötig, daß die auszufallende aktive Atomart Isotop mit dem inaktiven Trägermetall ist. Es genügt, wenn die aktive Atomart Mischkristalle mit dem Trägerelement in der zur Fällung verwendeten Verteilung bildet. So fällt das Ba neben dem Sr mit Strontiumnitrat, das Cs mit dem Rb-Zinnchlorid usw., das Element 93 im 6wertigen Zustand mit dem Uranylnatriumacetat.

Verfahren bei oberflächenreichen Niederschlägen

Bei oberflächenreichen, nicht grob kristallisierten Niederschlägen ist dagegen immer mit einem Mitreißen nicht zu dem Niederschlag gehöriger Atomarten zu rechnen, und man muß eine mehrfache Reinigung vornehmen unter jedesmaliger Zugabe des abzutrennenden Elements. Will man z. B. das Radiothor aus einem technischen (radium-haltigen) Mesothor durch einen Eisen-Niederschlag mittels Ammoniak abtrennen, dann wird auch bei vorsichtigem Arbeiten (CO₂-freies NH₃ bis gerade zur Eisen-Fällung) das Mesothor + Radium von dem oberflächenreichen Fe(OH)₃ zum Teil adsorbiert. Durch Umfällen des Niederschlags geht die Adsorption zurück. Besser ist es aber, die Adsorptionskräfte des Eisen-Niederschlags durch Zugabe wägbarer Mengen von Barium abzusättigen. Gegenüber dem vielen inaktiven Barium spielen dann die viel kleineren Mengen der Radium-Isotope keine Rolle mehr. Vorzuziehen für die Trennung des Radiothors vom Mesothor ist allerdings der folgende Weg. Man fällt das Mesothor als Chlorid oder Bromid mit konz. HCl oder HBr aus. Das Radiothor, das mit dem Niederschlag keine Mischkristalle bildet, bleibt in der Mutterlauge. Eine einmalige Wiederholung der Fällung macht die Kristalle praktisch radiothor-frei; im Filtrat ist neben dem Radiothor nur sehr wenig Mesothor, welch kleine Menge durch die oben beschriebene Ammoniak-Fällung leicht vom Radiothor zu trennen ist. Der Vorteil dieses kleinen Umwegs ist der, daß die Hauptmenge des Mesothors sofort wieder in reinem Zustand vorliegt.

Manche quantitativen Fällungen, wie die von Zirkon oder Thorium mit Subphosphat oder Phosphat, von Barium mit Schwefelsäure, werden mit Anionen durchgeführt, die bei der Verarbeitung des Filtrats nicht bequem zu entfernen sind. Da hilft man sich mit einem Kunstgriff. Man fällt z. B. aus einem Gemisch von aktivem Zirkon, aktiven seltenen Erden und u. U. Erdalkalimetallen das Zirkon quantitativ aus mit einem Überschuß von

Na-Subphosphat. Das die Weiterverarbeitung des Filtrats auf die anderen aktiven Atomarten störende Subphosphat entfernt man durch einen Überschuß von inaktivem Zirkon. Das im Filtrat des neuen Zirkonsubphosphat-Niederschlags enthaltene Zirkon stört die Weiterverarbeitung nicht, denn es ist ja inaktiv.

Allgemeiner Arbeitsgang

Will man nach einer Bestrahlung zunächst die chemische Natur und die radioaktiven Konstanten einer oder mehrerer aktiver Atomarten feststellen, dann kann man bequem das oder die vermuteten Elemente, denen die künstlichen Atomarten vermutlich zugehören, in wägbarer Menge zusetzen. Handelt es sich dabei um nicht zu kurzlebige Substanzen, dann macht man den üblichen Trennungsgang der analytischen Chemie. Will man die aktive Substanz in gewichtsloser oder praktisch gewichtsloser Menge herstellen, dann gibt es dafür besondere Methoden. Handelt es sich um kurzlebige Umwandlungsprodukte, dann muß sehr schnell gearbeitet werden, und man kann dann u. U. auf quantitative Ausbeute kein Gewicht legen. Durch Übung in der Durchführung der einzuschlagenden Reaktionen gelingt es dabei, Körper mit $\frac{1}{2}$ bis 1 min Halbwertszeit radioaktiv rein, wenn auch nicht quantitativ, mit Sicherheit abzuscheiden und $1\frac{1}{2}$ –2 min nach Unterbrechung der Bestrahlung zur Messung zu bringen. Solche kurzlebigen Körper eignen sich aber nicht für Indikatoren in der analytischen Chemie, sondern zur Aufklärung über Kernprozesse. Wir brauchen diese Körper also hier nicht zu berücksichtigen.

Abscheidung und Messung

Sehr bewährt haben sich bei unseren Arbeiten Porzellannutschen bestimmter Herstellung. In Bild 3 ist eine derartige Nutsche gebrauchsfertig und auseinandergenommen, dargestellt. Das Wichtigste an ihr ist, daß sie aus zwei Teilen besteht, die gegeneinander abgeschliffen sind. Das Filter – in vielen Fällen, besonders wenn

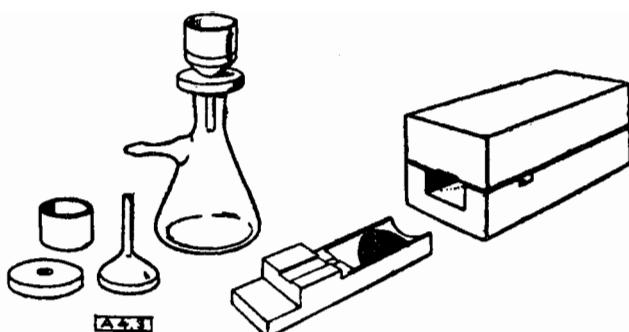


Bild 3
Filtrierzubereitung und Meßschiffchen

es sich um schnelles Arbeiten handelt, das Membranfilter – wird in der passenden Größe einfach zwischen die abgeschliffenen Teile gelegt. Beim Absaugen des Niederschlags läuft nichts an der Seite heraus. Zum Auswaschen kann der obere Teil der Nutsche abgenommen werden. Man hat dann nach dem Trocknen sofort das unmittelbar für die Messung im Zählrohr geeignete glatte Filter (Membranfilter beim Trocknen nicht über 150° erhitzen!). Zweckmäßigerweise bedeckt man das Filter, besonders wenn es sich um zu wiederholende Messungen handelt, mit einer Folie von sehr dünnem Klebecellophan, das uns die Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. freundlichst zur Verfügung stellte. Die Aktivitätsmessung erfolgt dann in der üblichen Weise im Geiger-Müller-Zählrohr. Zur Abschirmung wenigstens eines Teiles der durchdringenden Strahlung (γ -Strahlen und Höhenstrahlen in der Luft) ist das Zählrohr in ein dickes Blei-Gehäuse eingeschlossen, wie aus der Abbildung zu ersehen ist. Bei Aktivitätsvergleichen und bei über längere Zeit zu wiederholenden Messungen ist regelmäßig, etwa mit einer dünnen Schicht von Uranoxyd, eine Standardmessung vorzunehmen; die gefundenen Aktivitäten sind auf gleichen Standard umzurechnen.

Zur Interpretation der Aktivitätskurven

Nur selten wird man bei der Aufnahme von Aktivitätskurven den reinen Abfall einer einheitlichen aktiven Atomart erhalten. Um dies zu prüfen, geht man von der Tatsache aus, daß einheitliche

radioaktive Atomarten nach einem Exponentialgesetz zerfallen, derart, daß in gleichen Zeitintervallen jeweils der gleiche Prozentsatz der vorhandenen Menge sich umwandelt. Trägt man deshalb die gemessene Aktivität in logarithmischem Maß, die Zeit in arithmetischer Folge auf, dann erhält man für den Zerfall einer einheitlichen Atomart eine gerade Linie. Erhält man eine gekrümmte Kurve, dann liegen mehrere aktive Atomarten vor. Bild 4 zeigt

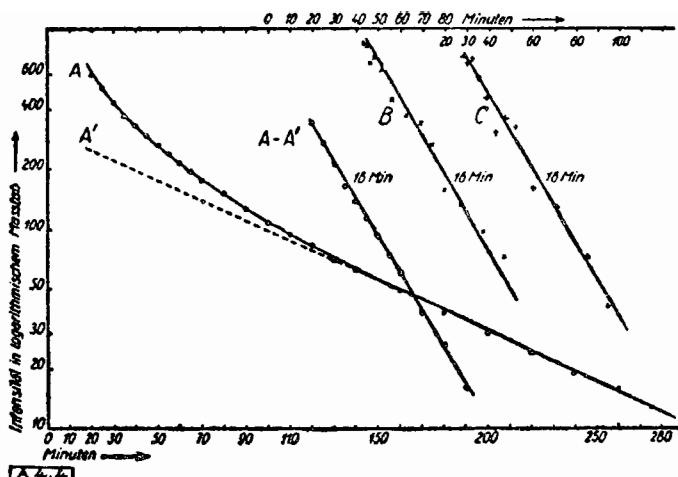
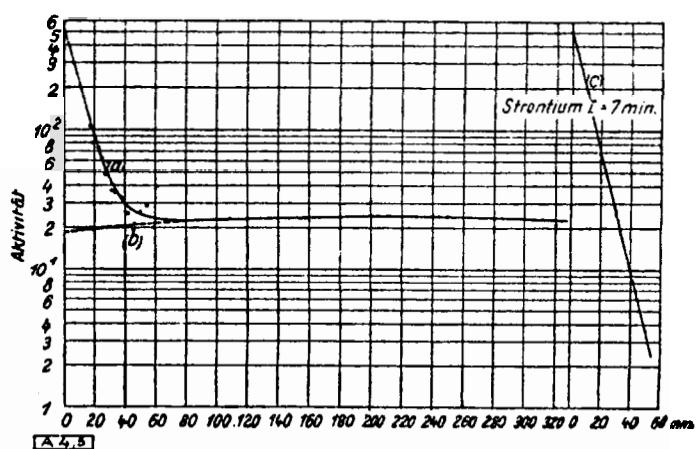


Bild 4
Zerlegung einer komplexen Kurve in zwei einfache Abklingungskurven

z. B. eine Kurve, die sich in zwei geradlinige Kurven zerlegen läßt. Man sieht eine gekrümmte Kurve A, die allmählich geradlinig wird. Zieht man die zurückextrapolierten Werte der geraden Kurve von den experimentell gefundenen ab, dann erhält man ebenfalls eine Gerade A-A'. Die Geraden B und C wurden aus analogen anderen Versuchen erhalten. Es handelt sich also offenbar um zwei verschiedene Atomarten. Die längere zeigt eine Halbwertszeit von rd. 60 min, die kürzere eine von 16 min. Hierbei kann es sich nun um Atomarten primär verschiedener chemischer Elemente handeln, oder um Isotope verschiedener Halbwertszeit, oder um zwei Atomarten, von denen die längerlebige aus der kürzerlebigen entstanden ist. Durch chemische Trennung der in Frage kommenden, in wägbarer Menge zugegebenen Elemente kann man hier zu einer Entscheidung kommen.

Die Kurven, die man erhält, können aber noch komplizierter werden, selbst wenn die zur Messung kommende Substanz anfangs sicher nur von einem einzigen chemischen Element herrührt. Bedeutend sind die Vorteile die der „Uran-Spaltung“ für die Gewinnung einer ganzen Anzahl für Indikatorenuntersuchungen geeigneter aktiver Atomarten zukommt. Zu diesen Spaltprodukten gehört z. B. das Strontium. Trennt man nach kurzer Bestrahlung eines Uran-Präparates mit Neutronen das gebildete aktive Strontium nach Zugabe wägbarer Mengen von inaktivem Strontium rein ab, dann erhält man die Kurve a von Bild 5.



Strontium nach 16 Min. langer Bestrahlung a = direkte Aktivitätskurve (Strontium I — II), b = extrapolierte Yttrium-Zunahme aus Strontium II, c = b — a = Strontium I

Bild 5
Zerlegung einer komplexen Kurve in eine Abklingungs- und eine Zunahmekurve

Eine anfänglich sehr schnelle Abnahme geht in einen schwach ausgeprägten sehr allmählichen Anstieg über. Nach $3\frac{1}{2}$ –4 h ist ein flaches Maximum erreicht, und dann beginnt eine allmähliche Abnahme. Extrapoliert man die schwache Anstiegskurve (b) auf die Zeit Null zurück und zieht die so erhaltenen Werte von der experimentellen Kurve ab, dann erhält man Kurve c. Sie zeigt einen exponentiellen Abfall von 7 min Halbwertszeit, der zweifellos einem Strontium-Isotop zugehört. Noch nicht geklärt ist aber die später langsam abnehmende Kurve b. Sie kann aus einem zweiten Strontium-Isotop herrühren, das bei seinem Zerfall ein aktives Folgeprodukt (also Yttrium) nachbildet. Sie könnte aber auch von einem Yttrium und einem daraus folgenden Zirkon herrühren. Bild 6 zeigt, daß die erstere Annahme die richtige ist. Das Uran war einige Stunden bestrahlt worden, Kurve a gibt wieder die Abklingung nach unmittelbarer Abscheidung des Strontiums (viel

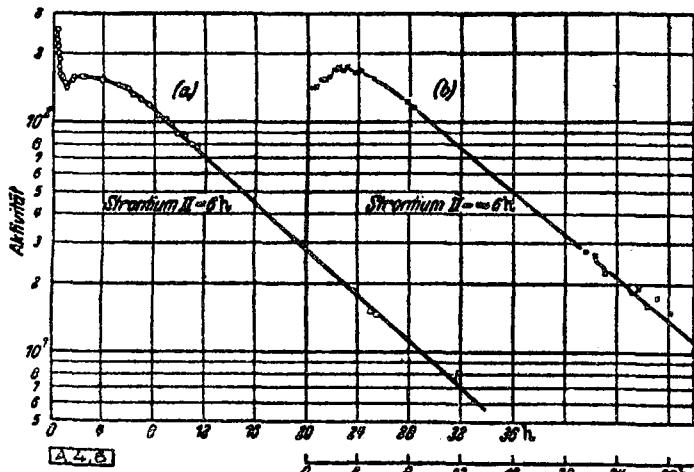
Bedeutung der natürlichen Radioaktivität

Da in der Zukunft die künstlich radioaktiven Atomarten gegenüber den natürlichen sicher eine sich dauernd steigernde Rolle für Indikatorenversuche spielen werden, wurde hier auf das Arbeiten besonders mit den ersteren an ein paar Beispielen etwas näher eingegangen. Trotzdem erscheint es doch als zweckmäßig, das Arbeiten mit natürlich radioaktiven Atomarten nicht ganz zu vernachlässigen. Als Grundlage für eine gründliche Einarbeitung erscheint das genaue experimentelle Studium der natürlichen Radioelemente und ihrer Umwandlungen sehr geeignet. Statt mit dem empfindlichen Geiger-Müller-Zählrohr kann man bei den natürlichen Substanzen immer mit den einfachen für α -, β - oder γ -Strahlen gebauten Elektroskopen arbeiten, während dies bei den künstlichen Strahlern aus Intensitätsgründen bisher nur da möglich ist, wo starke künstliche Strahlenquellen zur Verfügung stehen. Hinzu kommt, daß die künstlich aktiven Atomarten alle β - (oder γ -)Strahler sind und α -Strahler bisher praktisch nicht bekannt sind. Das sehr lehrreiche Studium der α -Strahlen und ihr Vergleich mit den anderen Strahlengruppen ist also bisher an die Verwendung natürlicher Radioelemente gebunden.

Infektionsgefahr

Einige Worte noch über die „Infektion“ reiner radioaktiver Atomarten durch fremde, unerwünschte Aktivitäten. Diese Gefahr ist natürlich um so größer, je stärker in einer Mischung die unerwünschte Aktivität im Vergleich zur abzuschiedenden ist. Ein lehrreiches Beispiel hierfür ist etwa die Gewinnung des Protactinium-Isotops Uran Z aus dem Thor-Isotop Uran X₁. Es entsteht daraus sozusagen als Nebenreaktion nur zu wenigen Promille, auf radioaktives Gleichgewicht bezogen. Wenn man also das Uran X auch zu 99% vom Uran Z abscheidet, so ist das resultierende Uran Z doch noch zu einem Mehrfachen seiner eigenen Aktivität mit Uran X verunreinigt. Um das reine Uran Z zu erhalten, muß das Uran X besser als zu 99,9% abgetrennt werden. Dies geht nach den chemischen Methoden der Trennung Thorium von Protactinium nicht schwer. Benutzt man aber für die endgültige Abscheidung des Uran Z ein Glas, das vorher das Uran X enthalten hatte, dann besteht die Gefahr, daß sich in diesem Gefäß noch kleine Mengen von adsorbiertem oder sonstwie nicht entferntem Uran X befinden: das Uran Z würde dabei vermutlich durch diese Uran-X-Reste infiziert.

Groß wird diese Infektionsgefahr, wenn man die Spaltprodukte des Urans oder Thors mit verhältnismäßig schwachen Neutronen-



Strontium nach zweistündiger Bestrahlung.

a. Aktivitätskurve, unmittelbar nach der Abscheidung. b. Aktivitätskurve nach Zerfall von Strontium I und Abtrennung von Yttrium II.

Bild 6.

Nachweis, daß auch die zunehmende Aktivität vom Strontium herrührt

kleinerer Maßstab als bei Bild 5). Bei Kurve b war die Strontium-Fällung erst knapp 1 h nach Unterbrechung der Bestrahlung vorgenommen worden. Das 7-min-Strontium-Isotop ist verschwunden, aber eine ganz erhebliche, während der ersten Stunden schwach, aber immerhin deutlich zunehmende Aktivität findet sich noch in dem Strontium-Niederschlag. Hier liegt also ein zweites Strontium-Isotop vor, das offenbar ein Yttrium kürzerer Halbwertszeit nachgebildet und dann mit seiner Halbwertszeit im Gleichgewicht mit dem Yttrium zerfällt. Die Halbwertszeit dieses Ytriums ist 3,5 h; die seiner Muttersubstanz ergibt aus der vorher gezeigten Abbildung einen ziemlich geradlinigen Abfall, der einem Strontium von 6 h Halbwertszeit zugehören scheint. Die genauere Analyse, auf die hier nicht eingegangen werden soll, ergab nun allerdings, daß der mit ungefähr 6 h Halbwertszeit abfallende Körper selbst wieder komplex ist und aus zwei Strontium-Isotopen von 2,7 und 10 h Halbwertszeit besteht, von denen das letztere Isotop noch weitere aktive Umwandlungsprodukte liefert, während der 2,7-h-Körper die Muttersubstanz des erwähnten 3,5-h-Ytriums ist. Durch sehr langes und sehr kurzes Bestrahen mit stärkeren Strahlenquellen wurden dann noch weitere Strontium-Isotope gefunden, deren kürzestes ungefähr 2 min, deren längstes etwa 5 Jahre Halbwertszeit hat.

Um solche komplexen Vorgänge zu entwirren, kann man die verschiedenen Wege einschlagen: Variation der Bestrahlungsdauer, u. U. sehr schnelles Arbeiten, erneute Abtrennung und Messung der Präparate nach bestimmten Zeitintervallen, wobei die kurzebigen Isotope verschwunden und die nachgebildeten Umwandlungsprodukte jedesmal entfernt werden sind, Messung durch verschiedene Absorptionsfolien, wobei Isotope mit wenig durchdringender Strahlung unterdrückt werden u. a. m.

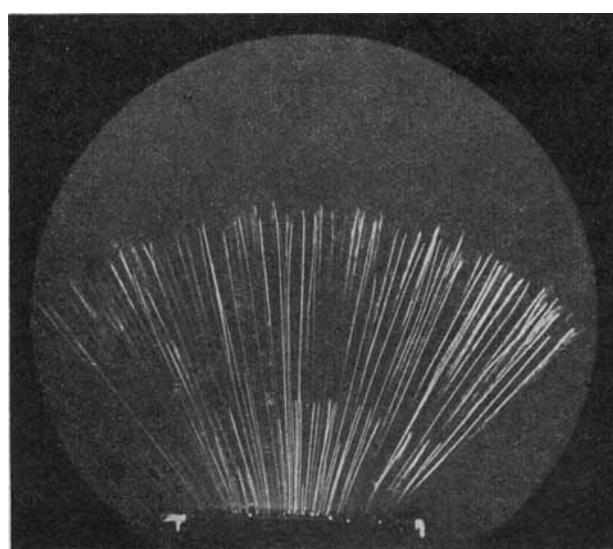


Bild 7
Wilson-Aufnahme von Th C + C'.

quellen, etwa Radium+ Beryllium-Röhrchen herstellt und einzeln abscheiden will. Da hat man immer mit einer Infektion des natürlichen β -Strahlers Uran X oder der natürlich aktiven Thor-Pro dukte zu rechnen, wenn man nicht dafür sorgt, daß die am Ende der Verarbeitung verwendeten Gläser, Nutschen, Filter und Meß schiffchen wirklich inaktiv sind. Anfängliche Mißerfolge sind dabei der beste Lehrmeister.

Besonders vorsichtig muß man natürlich sein, wenn in demselben Institut Arbeiten etwa mit Radium-Salzen oder Radon gleichzeitig mit anderen Untersuchungen schwach aktiver Atomarten durchgeführt werden. Da ist die Infektionsgefahr sehr groß. Bild 7 z. B. zeigt die Wilson-Aufnahme eines ausgeblendeten Bündels der α -Strahlen von Th C + C'. Das Bild ist klar und eindeutig. Bild 8 zeigt ebenfalls die Th-C- α -Strahlen; man sieht aber eine

sichtige Infektion der Wilson-Kammer mit winzig kleinen Spuren von Radiumemanationen, die sich aus einem chemischen Raum durch Türen und Korridore in den weit davon entfernten Wilson-Raum verirrt hatten. Nun könnte man sagen, diese kreuz und quer verteilten Radon-Spuren brauchen den Fachmann nicht sehr zu stören; er sieht doch, was er sehen soll. Aber es gibt auch Untersuchungen, bei denen eine solche Infektion außerordentlich stören könnte. Bild 9 zeigt das, man kann wohl sagen berühmte Blackett'sche Wilson-Bild, auf dem die von Rutherford zuerst festgestellte, durch α -Teilchen bewirkte Umwandlung des Stickstoffs in Sauerstoff bei gleichzeitiger Emission von Wasserstoff sichtbar gemacht ist. Diese Reaktion war die erste künstliche Atomum-

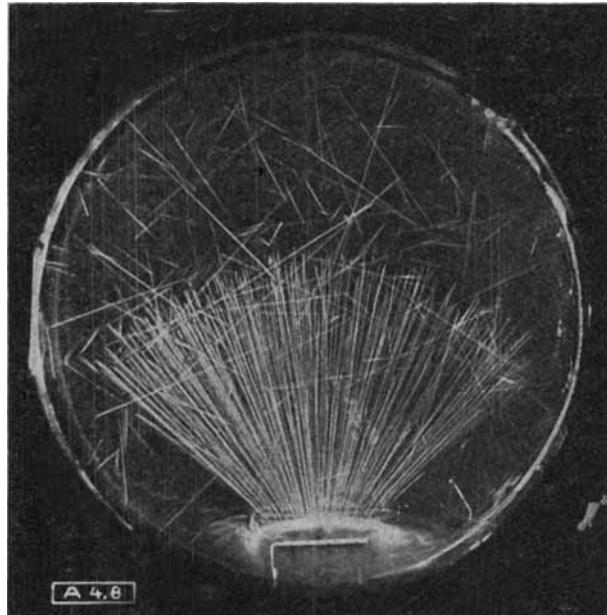


Bild 8
Th C + C', durch Radon infiziert

Unmenge von α -Strahl-Bahnen fremder Herkunft überall auf dem Bilde verteilt. Es handelt sich dabei um die durchaus unbeab-

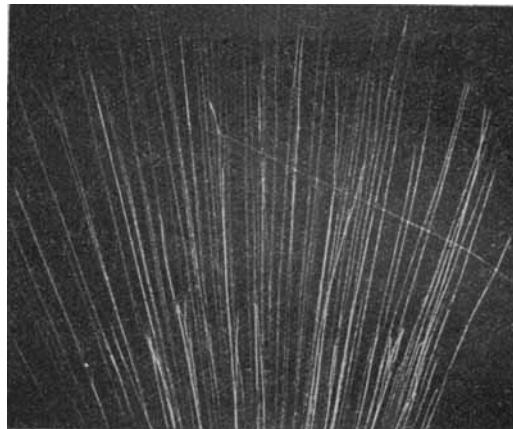


Bild 9
Wilson-Bild mit dem Nachweis der Umwandlung von Stickstoff in Sauerstoff

wandlung; sie war der Ausgangspunkt für das gewaltige Gebäude der modernen Kernphysik, das heute durch die aktiven „Indicatoren“ auch für die Chemie eine so große Bedeutung gewonnen hat und noch mehr gewinnen wird. Man kann wohl ohne Übertreibung sagen, daß weder Rutherford noch sein Schüler Blackett ihre damals sehr kühnen Aussagen hätten machen können, wenn sie Infektionen nicht erfolgreich vermieden hätten.

Eingeg. 3. April 1944. [A. 4]

Isolierung radioaktiver Atomarten

Von Prof. Dr. Otto ERBACHER, Tübingen/Württ.

Bei den radioaktiven Atomarten handelt es sich in der Regel wegen ihrer Kurzlebigkeit um Substanzen, die praktisch nur in unsichtbarer und unwägbarer Menge gewonnen werden können. Ihr Nachweis erfolgt dann ausschließlich durch die bei ihrer Umwandlung ausgesandten Strahlen. Hinsichtlich der vielseitigen Verwendung der radioaktiven Atomarten muß unterschieden werden, ob dabei die gewichtslos vorliegende radioaktive Atomart an eine Trägersubstanz gebunden sein darf, oder ob die geplante Untersuchung bedingt, daß sie vorher in praktisch gewichtsloser Menge ohne Träger isoliert wird. Es gibt nämlich zahlreiche Untersuchungen, insbes. bei der Verwendung radioaktiver Atomarten als Indicatoren für analytische, physikalisch-chemische und biologisch-medizinische Probleme, ferner die Bestimmung der physikalischen Konstanten u. a., die nur nach einer vorausgehenden Isolierung der gewichtslosen radioaktiven Atomart ohne Träger ausgeführt werden können. Da nun von fast allen Elementen des Periodischen Systems radioaktive Atomarten bekannt sind, hat der Radiochemiker die nicht geringe Aufgabe vor sich, für viele dieser radioaktiven Atomarten geeignete Isolierungsmethoden

auszuarbeiten. Dies ist oft deshalb um so schwieriger, weil der Chemiker wohl das Verhalten der Elemente in wägbarer Menge kennt, mit der er zu arbeiten gewohnt ist, nicht aber das Verhalten von Spuren dieser Elemente, mit denen wir es hier ausschließlich zu tun haben. Zwei Beispiele mögen dies erläutern. Wenn wir in Lösung Uran, Thorium und Eisen vorliegen haben, und wir füllen diese drei Elemente mit Ammoniak, so werden durch weitere Zugabe von Ammoncarbonat das Uran und Thorium wieder komplex gelöst. Nun weiß der Chemiker gewöhnlich nicht, und es interessiert ihn dies auch weiter nicht, daß Spuren von Thorium am Eisenhydroxyd adsorbiert werden. Für den Radiochemiker ist dies aber wichtig, wenn das Thorium nur in Spuren vorliegt, wie dies bei gewissen radioaktiven Atomarten des Thoriums der Fall ist. Haben wir nämlich nur Uran und Eisen in Lösung und füllen mit Ammoniak und lösen dann das Uranat durch Zugabe von Ammoncarbonat, so bleibt das Folgeprodukt des Urans, das Thoriumisotop Uran X₁, am Eisenhydroxyd adsorbiert, weil es sich hier nur um Spuren von Thorium handelt. Denn aus einem Gramm Uran werden maximal 10^{-11} g Uran X₁ gebildet.

Ein zweites Beispiel: Festes Natriumjodid kennt der Chemiker als an der Luft beständig. Hat man dagegen radioaktives Jod aus bestrahltem Aethyljodid durch Ausschütteln mit Kohle abgetrennt, so erfolgt bei diesen Spuren von