

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-

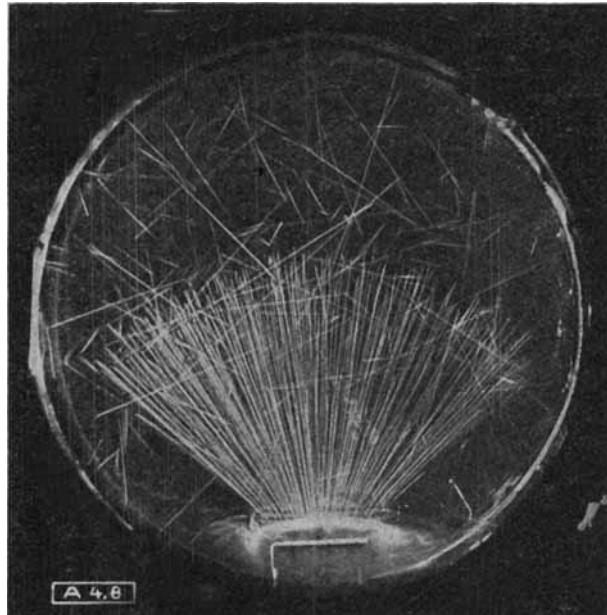


Bild 8
Th C + C', durch Radon infiziert

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

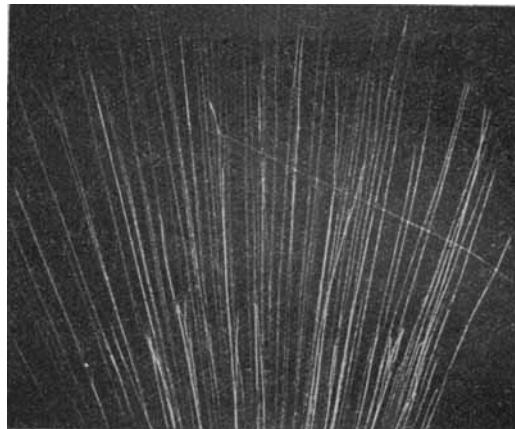


Bild 9
Wilson-Bild mit dem Nachweis der Umwandlung von Stickstoff in Sauerstoff

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 Überreibung 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 fällen diese drei Elemente mit Ammoniak, so werden durch weitere Zugabe von Ammoncarbonat das Uran und Thorium wieder komplexbildet. 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 fällen 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

adsorbiertem Natriumjodid — das Natrium stammt vom Glas bzw. von der Kohle — durch den gleichfalls an der Kohle adsorbierten Luft-Sauerstoff Oxydation zu elementarem Jod, das dann von selbst verdampft. Z. B. verflüchtigen sich beim Stehen an der Luft in 3 h über 80 % des aktiven Jods. Wir haben also auch hier ein Verhalten von Spuren eines Elements, das beim Vorliegen des Elements in wägbarer Mengen nicht beachtet wird.

Im folgenden sei nun eine kurze Übersicht über die bisher bekannten Methoden gegeben, die zur Isolierung von radioaktiven Atomarten in gewichtsloser Menge führen. Diese Isolierungsmethoden sind mit wenigen Ausnahmen alle im Kaiser-Wilhelm Institut für Chemie ausgearbeitet worden. Sie bestehen im wesentlichen aus der Abtrennung der radioaktiven Atomart von einer Muttersubstanz (bei der natürlichen Radioaktivität) oder von dem bestrahlten inaktiven Element (bei der künstlichen Radioaktivität) in einem oder mehreren Arbeitsgängen. In mehreren Fällen hat sich zusätzlich eine der Isolierung vorausgehende Anreicherung der radioaktiven Atomart als notwendig bzw. zweckmäßig erwiesen. In vereinzelten Fällen schließlich hat sich auch noch eine Vorreinigung des Ausgangsmaterials von störenden Verunreinigungen als unerlässlich gezeigt. Die Isolierungsmethoden sind im folgenden in drei Gruppen wiedergegeben, denen eine kurzgefaßte Übersicht vorangestellt wird.

Isolierung radioaktiver Atomarten

I. Fällung mittels Trägersubstanz (durch Adsorption bzw. Mischkristallbildung) und Entfernung des Trägers

Vorausgehende Anreicherung	Isolierung	Vorreinigung d. Ausgangsmaterials
MsTh ₁ , BaCl ₂ -RdTh	MsTh ₁ -RdTh, Th(OH) ₄ , MsTh ₁ -RdTh, Fe(OH) ₃	Fe(SCN) ₃ , Äth.; Kath.
MsTh ₁ , BaCl ₂ -RdTh	MsTh ₁ -RdTh, Kath.	
	C ₂ H ₅ J- ¹³¹ J, AgJ C ₂ H ₅ J- ¹³¹ J, KClO ₄ C ₂ H ₅ J- ¹³¹ J, H ₂ O	H ₂ O-Dest. Ag, H ₂ O Ag, H ₂ O
(CH ₃) ₂ AsOONa-MgO, "As	Kakod.- ⁷⁵ As, As ₂ S ₃ (CH ₃) ₂ AsOONa, MgCl ₂ - ⁷⁵ As, MgNH ₄ PO ₄	Zn, H ₂ SO ₄
CCl ₄ -H ₂ O, ³⁵ S	CCl ₄ - ³⁵ P, MgNH ₄ PO ₄ - ³⁵ S, BaSO ₄ NH ₄ Cl, Na ₂ HPO ₄ , ³⁵ P- ³⁵ S, BaCrO ₄	S ²⁻ ; S; C ₂ H ₆
UO ₃ (NO ₃) ₂ -UX ₁ , UO ₃ (NO ₃) ₂ , Äth.-UX ₁ , H ₂ O	(NH ₄) ₂ [UO ₃ (CO ₃) ₂]-UX ₁ , Fe(OH) ₃	Fe(SCN) ₃ , Teilfällig., Äth.; Kath. Fe(OH) ₃ , Äth.

Als erstes wird die Abtrennung des Thoriumisotops Radiothor von seiner Muttersubstanz, dem Radiumisotop Mesothor 1, besprochen. Sie kann in einfacher Weise nach Zugabe von etwas Thorium-Salz zur Lösung durch Fällung von Thoriumhydroxyd mit carbonat-freiem Ammoniak erfolgen, wobei das leicht lösliche Radiumhydroxyd in der Lösung bleibt. Das mit dem Thorium isotope Radiothor läßt sich jedoch vom Träger nicht mehr abtrennen, wir haben in diesem Falle eine ungeheure Verdünnung der Radiothor-Atome mit Thorium-Atomen vorgenommen. Soll dagegen das Radiothor vom Träger wieder abgetrennt werden, so isolieren wir zunächst das Radiothor aus der Mesothor-Lösung durch Adsorption an einer chemisch ähnlichen Verbindung:

Wir fällen aus der Mesothor-Lösung das Radiothor zusammen mit vorher zugesetztem Eisen mit carbonat-freiem Ammoniak aus. Da dadurch das gesamte Mesothor-Präparat mit Ammon-Salzen verunreinigt werden würde, ist in diesem Fall eine diesen Umstand vermeidende vorausgehende Anreicherung des Radiothors zweckmäßig. Sie geschieht durch Auskristallisieren der Hauptmenge des Mesothor 1 + Bariumchlorid durch Zugabe von konz. Salzsäure zur gesättigten wässrigen Lösung, wobei das Radiothor in der Restlauge bleibt. Von dem mit Eisenhydroxyd gefällten Radiothor wird schließlich der Träger dadurch entfernt, daß man nach Lösen des Niederschlags und Bildung von Eisenrhodanid letzteres völlig mit Äther entfernt, den Rückstand verglüht und das Radiothor aus ganz schwach salzsaurer Lösung (unter Erhaltung des Säuregrades) kathodisch rein niederschlägt. Ist das Radiothor durch Auskristallisieren der Hauptmenge des Mesothor 1 + Bariumchlorid bereit stark angereichert worden, so kann das Radiothor auch gleich aus der Restlauge unter den oben genannten Bedingungen durch Elektrolyse isoliert werden. Hierbei ist jedoch die Ausbeute stark abhängig von der Anwesenheit geringer Verunreinigungen.

Als zweiter Fall soll die Isolierung des künstlich radioaktiven Jods ¹²⁸J aus dem mit langsamem Neutronen bestrahlten inaktiven Jod behandelt werden. Hierbei hat sich folgende Anreicherungsmöglichkeit gezeigt. Wird wenig elementares Jod in Aethyljodid, also organisch gebundenem Jod gelöst, so werden bei der Bestrahlung alle die Jod-Atome, die ein Neutron eingefangen haben und dadurch zu radioaktivem Jod geworden sind, infolge des Rückstoßes der bei dieser Umwandlung freigewordenen Energie aus dem organischen Molekельverband gelöst und durch Austausch mit den vorhandenen Jod-Molekülen verdünnt. Durch Zugabe eines wäßrigen Reduktionsmittels wie Natriumsulfit-Lösung erfolgt Reduktion des elementaren Jods und aus der abgetrennten wäßrigen Schicht wird dann das radioaktive Jod zusammen mit etwas stabilem Jod mit Silbernitrat gefällt. Das radioaktive Jod wurde also an einem nicht mehr abtrennbaren Träger angereichert.

Zur Isolierung des ¹²⁸J in gewichtsloser Menge muß man andere Wege gehen. Sie gelingt einmal durch Adsorption an einem indifferenten Adsorptionsmittel und darauffolgende Desorption.

Hier ist zunächst eine Vorreinigung des Ausgangsmaterials notwendig: Man entfernt alles in dem Aethyljodid enthaltene Jod in elementarer und Ionenform durch Ausschütteln mit einer wässrigen Suspension von gefälltem Silber und anschließend wiederholt mit reinem Wasser. Nach der Bestrahlung des Aethyljodids mit Neutronen wird dann das aus dem organischen Molekelleverband gelöste und schließlich als Ionen vorliegende radioaktive Jod mit gereinigter Adsorptionskohle ausgeschüttelt. Die Desorption erfolgt durch Auskochen mit Wasser, wobei zwecks Vermeidung einer Oxydation und Verdampfung Wasserstoff bei Gegenwart von Platin-Pulver eingeleitet wird. Ist für bestimmte Zwecke die Gewinnung starker Radiojod-Präparate in kleinem Wasservolumen notwendig, so würde die dann notwendige Verwendung einer großen Aethyljodid-Menge eine entsprechend große Kohlemenge und diese wieder ein entsprechend großes Wasservolumen bedingen, dessen Einengen wegen der kurzen Halbwertszeit des Radiojods zu lange dauern würde. Man gibt in diesem Falle die Kohle mit dem adsorbierten Radiojod in ein Porzellanschiffchen und destilliert in einer Quarzröhre das Radiojod auf die Quarzwand, zieht das Schiffchen heraus und löst das Destillat (Jod-Ionen und elementares Jod) mit wenig verd. Ammoniak. Durch kurzes Kochen unter Einleiten von Wasserstoff bei Gegenwart von Platin-Pulver kann das Ammoniak aus der wässrigen Radiojod-Lösung vertrieben werden.

Man kann eine wässrige Lösung von ¹²⁸J in gewichtsloser Menge auch dadurch gewinnen, daß man das von elementarem Jod und von Jod-Ionen vorher befreite Aethyljodid mit langsamem Neutronen bestraht, die gebildeten radioaktiven Jod-Ionen mit reinem Wasser ausschüttelt, die wässrige Schicht abtrennt und das darin gelöste Aethyljodid durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol entfernt. In diesem Fall wurde also die Isolierung der radioaktiven Atomart durch Verwendung zweier unmischbarer Lösungsmittel bewerkstelligt.

Als weiteren Fall wollen wir die Isolierung des künstlich aktiven ⁷⁵As aus dem mit langsamem Neutronen bestrahlten inaktiven Arsen betrachten. Hier wird zweckmäßig eine wässrige Lösung von Kakodylsäure als organisch gebundenes Arsen bestraht. Hat man vorher etwas Arsen in Ionenform in die Lösung gegeben und fällt dieses nach der Bestrahlung als As₂S₃ aus, so enthält der Niederschlag das aus dem organischen Molekelleverband gerissene aktive Arsen, eine weitere Anreicherung ist dann jedoch unmöglich. Eine praktisch trägerfreie Isolierung des aktiven Arsens ist auf dem Umweg einer Mischkristallbildung zu erreichen.

Zunächst ist dabei eine vorausgehende Anreicherung des aktiven Arsens notwendig. Sie erfolgt durch Ausschütteln der in der bestrahlten wässrigen Natriumkakodylat-Lösung gebildeten radioaktiven Arsen-Ionen mit feuchtem Magnesiumoxyd. Die Adsorptionsverbindung wird in Salzsäure gelöst und daraus nach Oxydation des aktiven Arsens zu Arsenat durch Zugabe einer kleinen Phosphat-Menge Magnesiumammoniumphosphat gefällt, welches das aktive Arsenat als Mischkristall einbaut. Daraus wird das aktive Arsen mit Zink und Schwefelsäure als Arsenwasserstoff verflüchtigt und durch Erhitzen zu Metall oxydiert (Marsh'sche Probe).

Zur Gewinnung des radioaktiven Schwefels ³⁵S wird zweckmäßig das im Tetrachlorkohlenstoff organisch gebundene Chlor mit Neutronen bestrahlt. Dabei entsteht neben dem ³⁵S (Halbwertszeit T = 88 Tage) auch radioaktiver Phosphor ³²P (T = 14,3 Tage) und radioaktives Chlor ³⁶Cl (T = 37,5 min). Zur Isolierung des ³⁵S muß also seine Abtrennung vom Tetrachlorkohlenstoff und anschließend eine Entfernung des wegen seiner gleichfalls

längerer Halbwertszeit störenden ^{35}S erfolgen. Man kann dabei auf folgende Weise zum Ziel kommen.

Man löst etwas gewöhnlichen Schwefel in Tetrachlorkohlenstoff auf, bestrahlt und destilliert dann den Tetrachlorkohlenstoff vom Schwefel ab. Der Rückstand wird mit Salpetersäure oxydiert, der radioaktive Phosphor durch eine Fällung von Magnesiumammoniumphosphat entfernt und aus dem Filtrat der aktive Schwefel zusammen mit dem inaktiven als Bariumsulfat gefällt. Eine weitere Anreicherung des ^{36}S ist dann ausgeschlossen.

Zu einer Isolierung des ^{36}S in gewichtsloser Menge führt folgender Weg. Man erzielt zunächst eine weitgehende Anreicherung, indem man den bestrahlten Tetrachlorkohlenstoff mit ammoniak-haltigen Wasser ausschüttet. Der radioaktive Schwefel und der radioaktive Phosphor gehen als SO_4^{2-} bzw. PO_4^{3-} -Ionen zusammen mit etwas Ammonchlorid — infolge Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffs durch die Bestrahlung ist es zur Bildung von Cl-Ionen gekommen — in das Wasser. Nach Zugabe von Natriumphosphat zwecks Verhinderung einer Adsorption der radioaktiven Phosphat-Ionen wird in der wässrigen Lösung ein Niederschlag von Bariumchromat erzeugt, der die radioaktiven SO_4 -Ionen als Mischkristall eingebaut enthält. Daraus wird der radioaktive Schwefel auf folgende Weise in gewichtsloser Menge isoliert: Der mit reiner schwefel-freier Kohle vermengte Niederschlag wird durch Glühen im Wasserstoff-Strom reduziert, das in dem Rückstand enthaltene radioaktive Sulfid durch Behandlung mit einer Lösung von Kaliummeisen(III)-cyanid zu elementarem Schwefel oxydiert und letzterer in gewichtsloser Menge aus dem Gemisch mit Benzol (frei von ^{32}P) ausgeschüttelt und das Benzol durch Darüberleiten von Wasserstoff verdampft.

Als letzte Gewinnung einer radioaktiven Atomart in gewichtsloser Menge, die über eine Trägersubstanzfällung durchgeführt wird, sei die Isolierung des Thoriumisotops Uran X₁ aus Uran-Salz, auch aus großen Uran-Mengen besprochen. Es handelt sich dabei wieder um eine Isolierung mit Hilfe der Adsorption an einer chemisch ähnlichen Verbindung. In diesem Falle ist gleichfalls eine vorausgehende Anreicherung notwendig. Diese wird bewerkstelligt durch Auskristallisieren des Uranylinitrats aus wässriger Lösung oder durch Lösen des Uranylinitrats in Aethyläther, wobei sich aus dem Kristallwasser eine wässrige Schicht bildet; in beiden Fällen bleibt das Thoriumisotop Uran X₁ im Wasser gelöst. Die völlige Abtrennung des Urans erfolgt dann durch Adsorption des Uran X₁ an Eisenhydroxyd.

Man gibt zu der an Uran X₁ angereicherten wässrigen Uranylinitrat-Lösung wenig Eisen zu und fällt dann mit Ammoniak Ammonururanat und Eisenhydroxyd aus. Durch weitere Zugabe von Ammoncarbonat wird das Uranat wieder vollständig zu $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, einem Doppelsalz aus UO_2CO_3 und zwei $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gelöst, während der zurückbleibende geringe Niederschlag von Eisenhydroxyd das Uran X₁ adsorbiert enthält. Anschließend wird der Träger nach Umwandlung in $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ durch Aussäubern völlig entfernt. Die wässrige Uran X₁-Lösung wird in einer Platin-Schale eingedampft und das zurückgebliebene Ammonrhodanid vorsichtig abgeraucht und verglüht. Zur Endreinigung des Uran X₁ wird der dann verbliebene geringe Rückstand in 0,01 n Schwefelsäure gelöst und das Uran X₁ auf einem Platin-Flech kathodisch abgeschieden. Das Uran X₁ wird auf diesem Wege in gewichtslos Form erhalten, wenn das Ausgangs-Uran-Salz völlig frei von Elementen war, die das Uran X₁ auf den benützten Trennungswegen begleiten würden. Es sind dies vor allem neben dem mit Uran X₁ isotopen Thorium das Zirkon, die Seltenen Erden, sowie die Erdsäuren, Aluminium und Kieselsäure. Pein Vorliegen von Spuren dieser Elemente ist eine Vorreinigung des Ausgangsmaterials notwendig. Thorium und Zirkon werden durch partielle (etwa 10 %) Uranat-Fällung mit Ammoniak entfernt, die übrigen Verunreinigungen müssen aus der gesamten Uran-Menge durch dieselben Reaktionen beseitigt werden, die zur Folge hätten, daß das Uran X₁ bei seiner Isolierung durch diese Verunreinigungen begleitet wird. Es muß also mit der gesamten Uran-Menge eine Eisen-Fällung mit Ammoniak (unter Lösen des Uranats mit Ammoncarbonat), sowie ein Ausschütteln der Aether-Lösung des gesamten Urans mit Wasser durchgeführt werden. Das Uran X₁ läßt sich dann nach seiner Nachbildung aus dem Uran auf dem schon angegebenen Wege in gewichtsloser Menge isolieren.

Isolierung radioaktiver Atomarten

Bei dieser zweiten Gruppe von Isolierungsmethoden handelt es sich um das Niederschlagen von trägerfreien radioaktiven Metallen auf einem Edelmetall. Durch Ablösen davon erhält man eine reine Lösung der radioaktiven Atomart, weshalb dieser Weg wohl die einfachste und sauberste Isolierungsmethode darstellen dürfte. Das Niederschlagen der radioaktiven Atomart auf dem Edelmetall erfolgt auf drei verschiedene Arten, u. zw. durch Elektrolyse, durch elektrochemische Abscheidung, sowie im elektrischen Feld. Die Elektrolyse wird gewöhnlich zur Isolierung von drei radioaktiven Atomarten verwendet, nämlich von Radium D, Radiothor und Mesothor 2. Zur Abtrennung des Blei-Isotops Radium D

II. Niederschlagen auf einem Edelmetall und Ablösen davon

Vorausgehende Anreicherung	Isolierung		
$\text{RaBr}_2\text{-RaD}$, RaE , Po MsTh_2Cl_2 , $\text{BaCl}_2\text{-RdTh}$	Durch Elektrolyse: $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2\text{-RaD}$ MsTh_2Cl_2 , $\text{BaCl}_2\text{-RdTh}$ MsTh_2Cl_2 , $\text{BaCl}_2\text{-MsTh}_2$		
$\text{ZnCl}_2\text{-}^{36}\text{Cu}$, Zn	Durch elektrochemische Abscheidung: Zn h. $n/100 \text{ HNO}_3$: $(\text{Pt}-)\text{H}$ $n/10 \text{ KOH}$ Ni h. $n/10 \text{ HCl}$: $(\text{Pt}-)\text{H}$ $n/10 \text{ HCl}$ Ag HCl $\text{Zn H}_2\text{SO}_4$		
	Im elektrischen Feld: (Emanations-Atmosphäre): $\text{Fe}(\text{OH})_2$, RdTh , Tn-ThB , ThC $\text{La}(\text{OH})_3$, Ac , An-AcB , AcC $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Ra , Rn-RaB , RaC $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2$, + n.: Xe , Kr-Alk. , Erdalk. , Erd. (Rückstoß): $\text{Th}(\text{OH})_4$, + n.: Xe , Kr-Alk. , Erdalk. , Erd. $\text{ThC-ThC}'$		

vom Radium ist eine vorausgehende Anreicherung des Radium D notwendig, da das Radium-Salz die Reinabscheidung des Radium D stören würde.

Das als Bromid vorliegende Radium wird in möglichst wenig Wasser gelöst und durch Zugabe von konz. Bromwasserstoffsäure wieder gefällt und gewaschen. Das mit wenig Radium in der konz. Bromwasserstoffsäure verbliebene Radium D wird nach Umwandlung in das Nitrat in 7 %iger Salpetersäure gelöst und mit $3 \cdot 10^{-4} \text{ A}$ (4 V) an der Platin-Anode vollständig abgeschieden, wovon es mit salpetriger Säure abgelöst werden kann.

Auch bei der Abtrennung des Thorium-Isotops Radiothor vom Radium-Isotop Mesothor 1 durch Elektrolyse ist, wie schon weiter oben erwähnt, eine vorausgehende Anreicherung des Radiothors notwendig.

Sie erfolgt durch Auflösen des als Chlorid vorliegenden Gemisches von Mesothor 1 und Barium in möglichst wenig Wasser und Wiederfällen der Hauptmenge durch konz. Salzsäure, wobei das Radiothor in der Restlauge bleibt. Aus ganz schwach salzsaurer Lösung wird dann das Radiothor (unter Erhaltung des Säuregrades) an der Platin-Kathode niedergeschlagen, wovon es zweckmäßig mit Salzsäure abgelöst wird.

Bei der kathodischen Abscheidung des Actinium-Isotops Mesothor 2 aus der schwach salzsauren Lösung von Mesothor 1 + Bariumchlorid ist zu berücksichtigen, daß beim gleichzeitigen Vorliegen der sog. aktiven Niederschläge des Radiums und Thoriums auch die B-Körper (Blei-Isotope) und die C-Körper (Wismut-Isotope) mit dem Mesothor 2 zusammen abgeschieden werden. Um Radium B und Radium C auszuschließen, muß das zu verwendende Mesothor-Präparat frei von Radium sein. Thorium B und Thorium C, die aus dem Mesothor 1 über die Folgeprodukte Radiothor ($T = 1,9$ Jahre) und Thorium X ($T = 3,64$ Tage) gebildet werden, müssen durch folgende Vorreinigung des Mesothor-Präparates entfernt werden:

Man kristallisiert das Mesothor 1-chlorid + Bariumchlorid während etwa eines Monats alle paar Tage durch Zugabe von konz. Salzsäure zur konz. wässrigen Lösung aus. Dabei bleibt das sich langsam nachbildende langlebige Thorium-Isotop Radiothor stets in der Lauge, während das in die Kristalle gehende Radium-Isotop Thorium X nach etwa vier Wochen abgefallen ist und in den Kristallen, da das Radiothor dauernd vom Mesothor 1 abgetrennt wurde, auch nicht mehr nachgebildet werden konnte.

Verschiedene radioaktive Metalle können durch elektrochemische Abscheidung in gewichtsloser Menge rein und quantitativ isoliert werden. Dabei gehen Atome von geeigneten unedleren Trägermetallen in Lösung und dafür werden die edleren radioaktiven Ionen entladen. Bekannt sind bis jetzt die Abscheidung von Thorium B (Blei) und Thorium C (Wismut) auf Zink aus heißer $n/100$ -Salpetersäure, die Abscheidung von Thorium C (Wismut) bzw. Radium E (Wismut) und Polonium auf Nickel aus heißer $n/10$ -Salzsäure, wobei die Muttersubstanzen Thorium B (Blei) bzw. Radium D (Blei) in Lösung bleiben, sowie die Abscheidung von Polonium auf Silber aus salzsaurer Lösung, wobei die Muttersubstanzen Radium D (Blei) und Radium E (Wismut) gelöst zurückbleiben. Da in letztem Falle an der Silber-Oberfläche die Bildung von Silberperoxyd auftritt, welches das Polonium misch-

kristallartig einbaut, ist die Konzentration der zu verwendenden Salzsäure ohne Bedeutung, sie muß nur mindestens $1/10$ normal sein, um eine Adsorption der Polonium-Ionen an Staub und Kiesel-säure-Spuren zu verhindern. Naheliegend ist auch die Abscheidung des künstlich radioaktiven Kupfers auf Zink aus schwefelsaurer Lösung. Alle diese Abscheidungen führen zu reinen Produkten und verlaufen, wie schon erwähnt, quantitativ. Sie haben aber den Nachteil, daß das abscheidende Metall reaktionsfähig ist. Es neigt zur Verbindungsbildung und bewirkt dadurch eine oft unerwünschte Strahlenverkürzung. Auch geht beim Ablösen der radioaktiven Atomart ein mehr oder minder großer Anteil des unedleren Trägermetalls mit in Lösung und verhindert so die Gewinnung einer reinen Lösung der radioaktiven Atomart.

Es gelang nun unter Beibehaltung dieser ausgezeichneten Methode der elektrochemischen Abscheidung auf einem unedleren Metall durch einen Kunstgriff den auf der Reaktionsfähigkeit der unedleren Metalle beruhenden Nachteil zu beheben. Man kann nämlich die abscheidenden reaktionsfähigen Metalle durch Edelmetalle ersetzen, wenn man letzteren durch Wasserstoff-Beladung bei entsprechender Wasserstoff-Ionenkonzentration oder unter Verwendung eines Komplexbildners ein entsprechend unedleres Potential verleiht. Nach der Abscheidung der radioaktiven Atomart wird sie durch einfaches Ablösen in reiner Lösung gewonnen. An Stelle von Zink in heißer $n/100$ Salpetersäure bzw. Nickel in heißer $n/10$ Salzsäure verwenden wir mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck beladenes Platin in $n/10$ Kalilauge bzw. $n/10$ Salzsäure und statt Silber in Salzsäure gebrauchen wir Gold in n-Salzsäure + 0,9 m Thioharnstoff-Lösung. Bei dem zuletzt genannten Abscheidungssystem kommt es aus hier nicht näher zu erläuternden Gründen allerdings maximal nur zur Abscheidung einer einatomaren Polonium-Schicht, was je Quadratzentimeter ausgemessener Metallfläche einer Polonium-Gleichgewichtsmenge von 3 mg Radium entspricht. Diese Beschränkung der Polonium-Abscheidung entfällt, wenn man an Stelle von Silber in Salzsäure mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck beladenes Platin in 12%iger Salzsäure unter Zusatz von 0,1 mg Wismut verwendet. Unter diesen Bedingungen wird nämlich das Polonium vollständig, von dem Wismut dagegen nur maximal eine einatomare Schicht abgeschieden. Das durch die anwesenden Wismut-Atome stark verdünnte Radium E bleibt dadurch also praktisch in Lösung.

Zum Zwecke der Isolierung des ^{64}Cu verwendet man zweckmäßig (gefeiltes) Platin-Pulver, das in $n/10$ Salzsäure mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck beladen wird. Der Arbeitsgang ist folgender:

Eine konz. $n/10$ salzaure Lösung von reinstem Zinkchlorid — letzteres ist u. U. in einer Vorreinigung von allen störenden Metallspuren zu befreien — wird mit schnellen Neutronen bestrahlt. Um das gebildete ^{64}Cu ohne Zink isolieren zu können, ist eine vorausgehende Anreicherung notwendig. Diese erfolgt durch Ausschütteln des ^{64}Cu aus der konz. Zinkchlorid-Lösung mit wenig reinem blei-freiem Zink-Pulver, das man sich durch Pulverisieren von elektrolytisch aus reinster Zinksulfat-Lösung gewonnenen „Zinkbäumen“ herstellt. Dieses reine Zink-Pulver löst sich dann zusammen mit dem ^{64}Cu völlig in Salzsäure. Beim Schütteln der mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck beladenen $n/10$ Salzsäure-Lösung mit dem Platin-Pulver wird das ^{64}Cu quantitativ abgeschieden und kann mit Säure vom Platin-Pulver abgelöst werden.

Mehrere radioaktive Metalle entstehen als Folgeprodukte von radioaktiven Edelgasen und sind nach ihrer Entstehung im Gasraum größtenteils positiv geladen. Man kann sich nun in einfacher Weise eine dauernde Quelle zur Gewinnung dieser radioaktiven Metalle machen, indem man eine langlebige Muttersubstanz des betreffenden radioaktiven Edelgases irgendwie in eine oberflächenreiche „hochemanierende“ Form bringt, so daß das sich bildende Edelgas größtenteils in den umgebenden Raum diffundieren kann. Wird dieser Raum oben und unten durch ein Edelmetall und seitlich durch einen Isolator, z. B. einen Glasring begrenzt, dann werden beim Anlegen eines elektrischen Feldes die in der Emanations-Atmosphäre sich bildenden positiv geladenen Metallatome auf dem negativ geladenen oberen Edelmetallblech niedergeschlagen und können mit Säure davon abgelöst werden. Als oberflächenreiche hochemanierende Edelgasquellen werden zweckmäßig verwendet: für Thoron das mit Eisenhydroxyd zusammen gefällte Radiothor, für Actinon das an Lanthanhydroxyd gebundene Actinium und für Radon das mit Eisenhydroxyd zusammen gefällte Radium, sog. *Hahn'sche hochemanie-*

rende Radium-Präparate, die das gebildete Radon zu praktisch 100% in den umgebenden Raum austreten lassen. Man isoliert so die B-Körper (Blei) und C-Körper (Wismut) der drei natürlich radioaktiven Reihen.

Die künstlich radioaktiven Edelgase Xenon und Krypton werden durch Bestrahlung von oberflächenreich gefälltem Ammoniumuranat bzw. Thoriumhydroxyd mit langsamen bzw. schnellen Neutronen hergestellt und die Folgeprodukte, Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle, auf dem negativ geladenen Edelmetallblech niedergeschlagen.

Gleichfalls im elektrischen Felde ist in eleganter Weise die Gewinnung des kurzlebigen Thalliumisotops Thorium C' ($T = 3,1$ min) aus seiner Muttersubstanz Thorium C (Wismut) möglich. Ist das Thorium C auf einem Metallblech (am saubersten und damit am zweckmäßigsten durch elektrochemische Abscheidung) niedergeschlagen, so wird von den ausgesandten α -Strahlen die eine Hälfte in die Luft geschleudert, die andere Hälfte wird in das Metall eindringen. Die Restatome, jetzt Thorium C"-Atome, erleiden dabei nach den Gesetzen der Mechanik einen Rückstoß, die eine Hälfte wird in die Metallunterlage hineingehämmert, die andere Hälfte davon abgeschleudert. Da diese Rückstoßatome in Luft eine Reichweite von etwa 0,1 mm besitzen und sich beim Durchfliegen der Luft positiv aufgeladen haben, werden sie auf einem negativ geladenen Edelmetallblech, das in geringem Abstand der Thorium C-haltigen Metallplatte gegenübergestellt wird, niedergeschlagen und können davon abgelöst werden.

Isolierung radioaktiver Atomarten

III. Verwendung der Wasserlöslichkeit bei Unlöslichkeit der anderen Substanzen in Wasser.

Th(OH) ₄ —MsTh ₁ Fe(OH) ₄ , RdTh—ThX	Abrauchen der Ammon-Salze Aabrauchen der Ammon-Salze
Fe(OH) ₄ , ThB, ThC—ThC"	Vorreinig.: Auswaschen
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}-^{35}\text{Br}^*, {^{37}\text{Br}, {^{38}\text{Br}}$	Ag, H_2O
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}-^{35}\text{Cl}^*$	Ag, H_2O
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_4, \text{C}_6\text{H}_5-^{33}\text{P}$	H_2O
$\text{CS}-^{33}\text{P}$	Energiezufuhr

Diese dritte Gruppe der Isolierungsmethoden bringt die Verfahren, die die Wasserlöslichkeit der als Ionen vorliegenden zu isolierenden radioaktiven Atomarten ausnützen, wobei natürlich die anderen Substanzen in Wasser praktisch unlöslich sein müssen. Diese Unlöslichkeit in Wasser kann entweder durch die Schwerlöslichkeit eines Niederschlags oder durch die Nichtmischbarkeit einer flüssigen organischen Verbindung mit Wasser bedingt sein. Der erste Fall begegnet uns in der natürlichen Radioaktivität, der zweite Fall spielt in der künstlichen Radioaktivität eine nicht unbedeutende Rolle.

Die Abtrennung des Radiumisotops Mesothorium 1 von seiner Muttersubstanz Thorium erfolgt durch Ausfällung des letzteren mit Ammoniak; das leicht lösliche Radiumhydroxyd bleibt in Lösung, falls die Anwesenheit von Carbonat und Kohlensäure ausgeschlossen wird, die zur Adsorption des schwerlöslichen Radiumcarbonats am Niederschlag führen würde. Nach dem Eindampfen des Filtrats und Abrauen der Ammon-Salze verbleibt das Mesothor 1 als Rückstand. Die Abtrennung des Radium-Isotops Thorium X von seiner Muttersubstanz, dem Thorium Isotop Radiothor, erfolgt in gleicher Weise nur mit dem Unterschied, daß das in äußerst geringer Gewichtsmenge vorliegende Radiothor mit Eisenhydroxyd als Trägersubstanz ausgefällt wird.

Analog kann auch die Abtrennung des in Wasser leicht löslichen Thallium-Isotops Thorium C' ($T = 3,1$ min) von seinen Muttersubstanzen Thorium B (Blei) + Thorium C (Wismut) durchgeführt werden. Man fällt zunächst aus der gemeinsamen Lösung Eisenhydroxyd mit Ammoniak aus und filtriert den Niederschlag ab. Letzterer enthält das gesamte Thorium B + Thorium C adsorbiert, während sich das Thorium C' mit den meist störenden Ammon-Salzen im Filtrat befindet. Anschließend wird der Niederschlag auf dem Filter zwecks Vorreinigung durch Übergießen mit heißem Wasser von den Ammon-Salzresten befreit. Nachdem dann der Niederschlag zwecks Nachbildung des Thorium C' genügend lange (10—15 min) gestanden hat, kann das Thorium C' durch nochmaliges Aufgießen von heißem Wasser aus dem Niederschlag heraus gelöst werden. Es ist auf diese Weise möglich, aus dem gleichen Niederschlag wiederholt eine reine wässrige Lösung von Thorium C' zu gewinnen.

Zum Schluß sollen die Isolierungsmethoden besprochen werden, die auf der Verwendung zweier unmischbarer Lösungs-

mittel beruhen. Ein Fall ist bei der ersten Gruppe der Isolierungsmethoden bereits kurz besprochen worden, nämlich die Isolierung des Radiojods. Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes.

Bei der Bestrahlung einer flüssigen nicht ionisierten organischen Jod-Verbindung wie Aethyljodid mit langsamem Neutronen werden die Jod-Atome, die ein Neutron eingefangen haben und zu radioaktivem Jod geworden sind, infolge des Rückstoßes der bei dieser Umwandlung frei gewordenen Energie aus dem organischen Molekельverband gelöst und liegen schließlich als Jod-Ionen vor. Sie können mit Wasser ausgeschüttet werden, während Aethyljodid (mit dem nicht umgewandelten Jod) mit Wasser nicht mischbar ist. Zur Gewinnung des Radiojods in gewichtsloser Menge muß aus dem Aethyljodid vor der Bestrahlung alles darin durch Zersetzung gebildete Jod in elementarer und Ionen-Form durch Ausschütteln mit einer Suspension von gefälltem Silber und anschließend wiederholt mit reinem Wasser entfernt werden. Nach der Bestrahlung werden dann die radioaktiven Jod-Ionen mit reinem Wasser ausgeschüttet, die Flüssigkeitsschichten getrennt und schließlich die geringe im Wasser gelöste Aethyljodid-Menge durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol entfernt. In gleicher Weise gelingt die Isolierung auch bei den radioaktiven Brom-Isotopen ^{80}Br und ^{82}Br aus Aethylbromid und beim Radiochlor ^{36}Cl aus Aethylchlorid.

Daß die Methode der Isolierung einer radioaktiven Atomart durch Verwendung zweier unmischbarer Lösungsmittel auch durchführbar ist, wenn die zu bestrahlende nicht ionisierte Verbindung in fester Form vorliegt, zeigt die Isolierung des Radiophosphors ^{32}P aus Triphenylphosphat.

Letzteres wird in Benzol gelöst, die Lösung zur Vorreinigung mit reinem Wasser ausgeschüttet und dann mit langsamem Neutronen bestrahlt. Die radioaktiv gewordenen und aus dem Molekельverband gelösten Phosphor-Atome bilden Phosphat-Ionen, die mit reinem Wasser ausgeschüttet werden. Die in das Wasser gegangenen Spuren der Benzol-Lösung können durch Ausschütteln mit Benzol entfernt werden.

Viel stärkere Intensitäten an Radiophosphor ^{32}P erhält man, wenn man Schwefel mit schnellen Neutronen bestrahlt, wobei vom Schwefel-Kern ^{32}S ein Neutron aufgenommen und ein Proton abgespalten wird.

Als nicht ionisierte organische Schwefel-Verbindung wird zweckmäßig Schwefelkohlenstoff verwendet. Der durch die Bestrahlung entstandene Radio-Phosphor liegt in Form von Phosphat-Ionen vor und kann mit reinem Wasser ausgeschüttet werden. Meist tritt in der Wasserlösung ein roter Niederschlag auf, der die radioaktiven Phosphat-Ionen adsorbiert enthält und von dem sie durch heißes Wasser wieder entfernt werden können. Es handelt sich bei diesem Niederschlag um roten, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Phosphor. Dieser Phosphor röhrt von der Synthese des Schwefelkohlenstoffs aus Holzkohle her und hat sich aus seiner weißen in Schwefelkohlenstoff leicht löslichen metastabilen Form infolge der Energiezufuhr bei der Bestrahlung in die rote Form umgewandelt. Da die geringen von der Synthese herrührenden Mengen an weißem Phosphor bei der Destillation des Schwefelkohlenstoffs mit übergehen, müssen sie durch entsprechende Energiezufuhr (Einstrahlung) vorher völlig in roten Phosphor umgewandelt und abfiltriert werden, wenn eine wässrige Lösung von ^{32}P in gewichtsloser Menge hergestellt werden soll.

Bei einer rückschauenden Betrachtung der besprochenen, bisher bekannten Isolierungsmethoden sehen wir bereits eine große Mannigfaltigkeit in der Methodik, die zur Isolierung der radioaktiven Atomarten in gewichtsloser Menge erforderlich war. In dem Umgehen mit unwägbaren und unsichtbaren Substanzmengen und insbes. in ihrem gegenüber den wägbaren Mengen oft ungewöhnlichen Verhalten liegt es begründet, daß die Ausarbeitung dieser Isolierungsmethoden mit einem nicht unbeträchtlichen Aufwand an Zeit und Mühe verbunden war. Für die Mehrzahl der radioaktiven Atomarten steht jedoch dem Radiochemiker die Ausarbeitung geeigneter Isolierungsmethoden noch bevor.

Auch die praktische Durchführung mancher der oben beschriebenen Methoden erscheint auf den ersten Blick etwas kompliziert. Dies ist dann aber durch die Notwendigkeit der Herstellung wirklich gewichtsloser Substanzmengen bedingt. Sind diese nicht unbedingt erforderlich, dann sind die Methoden natürlich sehr viel einfacher; besonders braucht die Reinigung des Materials nicht so weit getrieben zu werden. Mit einiger Erfahrung lassen sich dann viele Atomarten auch für den weniger Geübten ohne besondere Schwierigkeit herstellen.

Eingeg. Mai 1944. [A. 6]

Synthesen höherer aliphatischer Verbindungen

Von Dozent Dr. phil. nat. habil. TH. A. LENNARTZ

Chemotherapeutisches Forschungsinstitut „Georg Speyer-Haus“ zu Frankfurt a. M.

SYNTHESEN HÖHERER ALIPHATISCHER VERBINDUNGEN

A. Die höhermolekularen Verbindungen als spezielles Teilgebiet der aliphatischen Chemie

B. Spezieller Teil. Neuere Synthesen

I. Carbonsäuren

1. Geradkettige Fettsäuren
2. Verzweigte Fettsäuren
3. Dicarbonsäuren
4. Höher-kernalkylierte Phenol-Derivate

II. Alkohole

III. Ester

1. Ester aus höheren Carbonsäuren
2. Mono-, Di- und Triglyceride
3. Ester aus höheren Alkoholen und Lactone

IV. Äther. Aldehyde, Ketone

V. Halogenide

1. Alkylhalogenide
2. Carbonsäurehalogenide

A.

Zahlreiche höhere aliphatische Verbindungen wurden wegen ihrer capillaraktiven Eigenschaften in den beiden letzten Jahrzehnten für die Wasch-, Reinigungs-, Netz- und Dispergiermittel-Industrien von großer Bedeutung. Die Farbstoffe erzeugende Industrie erzielte durch die Einführung langkettiger Reste in Farbstoffe ein besseres Aufziehen der Farbe auf tierischen Fasern und bei Geweben einen weicheren „Griff“. Auch die physiologische Wirksamkeit gewisser Grundkörper konnte durch Verknüpfung mit längeren Kohlenstoff-Ketten erheblich gesteigert werden, was hauptsächlich mit der dadurch erreichten Lipoid-Löslichkeit zusammenhängt. Hieraus ergibt sich die Bedeutung höherer aliphatischer Verbindungen für die medizinische Forschung¹⁾. Man erkennt heute, daß die großen Erfolge, welche die Chemotherapie mit den Sulfonamiden in der modernen Heilbehandlung gewisser bakterieller Infektionen erzielen konnte, von weiteren, vielleicht noch größeren gefolgt sein werden durch die Heranziehung von

VI. Schwefel-haltige Verbindungen

1. Sulfonsäuren und Alkohol-Sulfonate
2. Langkettige Sulfonamide
3. Thiole, Thioäther, Disulfide
4. Alkyl-Rhodanide und -Senföle
5. Alkyl-Thiobarnstoffe, -Iothiobarnstoffe, -Thiocarbamate
6. Höher-N-acylierte Sulfamamide, höher-C-alkylierte Benzthiazole und Thiodiazole

VII. Stickstoff-haltige Verbindungen

1. Nitro-Alkyle
2. Amine, Nitrile, Amide
3. Quartäre Ammonium-Salze
4. Alkyl-Harnstoffe und -Barbitursäuren
5. Höhersubstituierte Heterocyclen

VIII. Phosphor-haltige Verbindungen

1. Phosphonsäuren
2. Phosphonium- und Arsonium-Salze
3. Phosphatsäuren, Phosphatide
4. Phosphorsäureester

IX. Ungeättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe

Stoffen, in deren chemischem Bau sich als Gemeinsames langkettige Alkyle vorfinden²⁾. In einigen Fällen, wie z. B. an gewissen verzweigten höheren Fettsäuren, konnten in neuester Zeit wichtige Zusammenhänge zwischen spezifischen Konstitutionsmerkmalen der höheren aliphatischen Komponente und ihrer physiologischen Wirkung aufgedeckt werden³⁾.

Das gesteigerte praktische Interesse weiter Kreise für höhere aliphatische Verbindungen mannigfacher Art ließ die Unkenntnis brauchbarer synthetischer Herstellungsverfahren, im Gegensatz zur relativ gut durchforschten aromatischen Reihe, besonders fühlbar werden. Hauptgründe für die langsamere Entwicklung der aliphatischen Chemie allgemein liegen darin, daß die natürliche Quelle für Aliphaten an Vorkommen und Erschließung von Erdöl

¹⁾ Vgl. Th. Lennartz, Chemiker-Ztg. 69, 4 [1945].

²⁾ Vgl. Domagk-Hegler, Chemotherapie bakterieller Infektionen. Verlag Hirzel, Leipzig, 11. Aufl. 1942, S. 60. — H. Arnold, E. Helmert, Th. Möbus, R. Prigge, H. Rauen u. Th. Wagner-Jauregg, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 369 [1942].