

1000 °C geprüft. Die Löslichkeitsuntersuchungen mit Salzsäure verschiedener Konzentrationen ergab einen durchschnittlichen Verlust von 6 %, wenn der Austauscher in der  $\text{NH}_4^+$ -Form vorlag.

Durch Gamma-Bestrahlung am FRM ließen sich erste Werte über die Strahlenbeständigkeit der erhaltenen Präparate erreichen. Überraschenderweise wurde für Bestrahlungszeiten bis 16 h bei einer Dosisleistung von  $10^8$  rad/h für  $\text{Cs}^+$  eine Kapazitätssteigerung bis zu 30 %, je nach Bestrahlungszeit, festgestellt. Die Kapazität gegen Europium dagegen erreicht bei 4 h Bestrahlung ein Maximum, das ebenfalls einer Steigerung von etwa 30 % entspricht, und fällt dann auf den ursprünglichen Wert zurück.

[\*] J. Treplan und Prof. Dr. H.-J. Born  
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule  
München  
8046 Garching bei München

### Quantitative Abtrennung mehrerer Spaltprodukte mit Ionenaustauschern

Von H. Völler (Vortr.), H.-J. Born, G. Höhle und W. Weinländer[\*]

Wir beschreiben ein Verfahren, mit dem unter Verwendung von Ionenaustauschern mehrere Spaltprodukte aus neutronenbestrahltem  $^{241}\text{Am}$  in einem Trennungsgang abgetrennt und spektroskopisch bestimmt werden können.

Es wurde ein einfacher kombinierter Ionenaustauschertrennungsgang mit einer Anionenvorsäule (Dowex 1×8 200–400 mesh) und nachgeschalteter Kationensäule (Aminex, von Biorad Laboratories vertrieben, 15 µm Korngröße) ausgearbeitet. Er umfaßt — in Hinblick auf das Arbeiten in einem Handschuhkasten — nur wenige und unkomplizierte Arbeitsschritte. Dazu waren umfangreiche Untersuchungen über Elutionsbedingungen und deren Einflußgrößen sowie über Arbeitsweisen nötig. Es wurden zur Optimierung der Trennungsschritte Reihenuntersuchungen, z. B. über die Einflüsse der Korngröße des Austauschers, der Fließgeschwindigkeit der Elutionslösung, der Säulenbeladung mit Trägermengen sowie der Säulenkonstruktion auf die Trennungen unternommen. Das Trennverfahren ist mit einer Mischung der Radionuklide  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{110\text{m}}\text{As}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{115}\text{Cd}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{154}\text{Eu}$  und  $^{140}\text{La}$  in Tracermengen getestet worden.

Am Anionenaustauscher werden  $^{95}\text{Zr}$  und  $^{95}\text{Nb}$  quantitativ,  $^{106}\text{Ru}$  zum größten Teil (bis 98 %) im stark oxalsäuren Medium absorbiert. Die übrigen Nuklide laufen quantitativ durch und werden auf der anschließenden Kationensäule festgehalten. Vom Anionenaustauscher können Zirkonium und Niob durch eine Mischung aus stark verdünnter Oxalsäure und verdünnter Salpetersäure selektiv desorbiert werden. Das Ruthenium der Anionensäule erscheint mit verdünnter Natronlauge oder hochkonzentrierter Salzsäure im Auslauf, wobei die Natronlauge aufgrund ihrer günstigeren Elutionsbande (größere Symmetrie, geringere Breite) der Salzsäure vorzuziehen ist. An der Aminex-Austauschersäule wird eine Gruppentrennung der ein-, zwei- und dreiwertigen kationischen Spaltprodukte mit Salpetersäure durchgeführt. Wegen des kleinen Korndurchmessers des Aminexharzes sind die Elutionsbanden der Nuklide sehr schmal, und bei geeigneten Elutionsbedingungen ist bereits eine verhältnismäßig gute Trennung der Elemente innerhalb der einzelnen Gruppen möglich.

Die große Menge des Targetmaterials  $^{241}\text{Am}$  gegenüber den Spaltprodukten führt bei der Lanthanoiden-Actinoiden-Gruppe zu einer breiten Americiumbande, die die Nachbar-elutionsbanden stark überlappt. Dies wird durch Oxidation des Am zu  $\text{Am}^{\text{V}}$  vermieden, dessen Elutionsbande nun später erscheint.

Die wichtige Gruppe der Lanthanoiden wird am Kationenaustauscher Aminex mit  $\alpha$ -Hydroxy-isobuttersäure durch eine „pH-Gradienten-Trennung“ unterteilt.

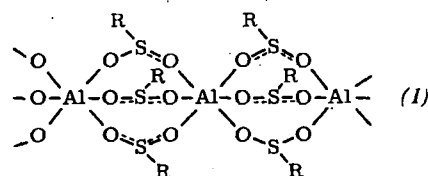
Die Untersuchungen wurden in einem eigens eingerichteten Handschuhkasten durchgeführt. Er wurde mit einer  $\gamma$ - und einer  $\alpha$ -( $\beta$ -)Durchflußmeßeinrichtung zur Verfolgung der Elutionen sowie Ausschleus-Vorrichtungen versehen, die es gestatten, die anfallenden Nuklidfraktionen kontaminationsfrei zur Spektroskopie zu entnehmen.

[\*] Dipl.-Chem. H. Völler, Prof. Dr. H.-J. Born,  
Dr. G. Höhle und Dipl.-Phys. W. Weinländer  
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule  
München  
8046 Garching bei München

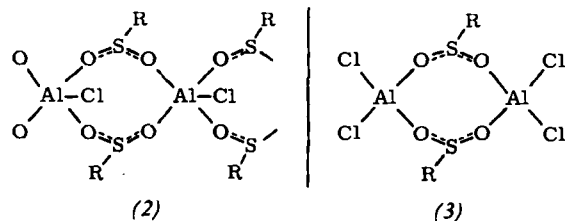
### Zur Spaltung von Aluminium-, Gallium- und Indium-Kohlenstoff-Bindungen mit $\text{SO}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{COS}$ und $\text{CS}_2$

Von J. Weidlein[\*]

Die Umsetzung von Trialkylaluminium oder dessen Äther-Addukten mit gasförmigem oder flüssigem  $\text{SO}_2$  führt zu Alkansulfonaten des Aluminiums. Dabei werden unter stark positiver Wärmetönung alle drei Al–C-Bindungen gesprengt. Es entstehen rein weiße, in organischen Lösungsmitteln völlig unlösliche hochpolymere Festkörper, deren hydrolytische Zersetzung in guten Ausbeuten (auf andere Weise nur schwer synthetisierbare) Alkansulfonsäuren liefert<sup>[1]</sup>. Nach den IR-Spektren kann Struktur (1) mit sechsfach koordinierten Al-Atomen und –O–SR–O–Brücken postuliert werden.



Halogen- oder pseudohalogen-monosubstituiertes Dialkylaluminium ( $\text{R}_2\text{AlX}$  mit  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{SCN}$ ) reagiert mit  $\text{SO}_2$  unter Bildung weißer, hygroskopischer Festkörper, die sich in unpolaren Lösungsmitteln nicht, dagegen gut in flüssigem Schwefeldioxid lösen. Alkylaluminiumdihalogenide ( $\text{RAlHal}_2$  mit  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{Hal} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ) lassen sich mit  $\text{SO}_2$  zu hochviskosen, farblosen, thermisch empfindlichen und hygroskopischen Ölen umsetzen, die sich auch in organischen Lösungsmitteln lösen (in Benzol dimer). IR- und Ramanspektren der Verbindungen sind mit den Strukturen (2) und (3) vereinbar.



Trialkylgallium<sup>[2]</sup> und -indium reagieren mit  $\text{SO}_2$  nur unter Spaltung einer Metall-C-Bindung. Es entstehen dimere, in organischen Lösungsmitteln lösliche, flüssige oder feste Dialkylmetall-alkansulfonate, die nach den Schwingungsspektren (IR und Raman) sowie  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen achteckförmig, vermutlich nur wenig gewellte Ringgerüste ähnlich (3) haben. Halogensubstituierte Organogallium- oder -indiumverbindungen reagieren mit  $\text{SO}_2$  nicht.

Gasförmiges  $\text{CO}_2$  vermag (bei Normaldruck und erhöhter Temperatur) bei Trialkylaluminium, -gallium und -indium nur eine Metall-C-Bindung zu sprengen. Während sich bei Ga und In jeweils nur dimere Dialkylmetallcarbonsäurederivate bilden, können beim Al auch Trimere und höhere Oligomere isoliert werden. Ausschließlich dimere Produkte erhält man bei der Reaktion der Trialkylverbindungen (oder deren

Äther-Addukten) mit der für den Austausch einer Alkyl- gegen eine RCOO-Gruppe berechneten Menge an reiner Carbonsäure (Abspaltung von 1 mol Alkan). IR-, Raman- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen, daß die ebenfalls achtgliedrigen Grundgerüste der dimeren Dialkylcarbonsäureverbindungen von Al, Ga und In mit den Ringsystemen der Dialkylsulfate von Ga und In isoster sind.

Auch mit COS und CS<sub>2</sub> gelingt die Spaltung der Metall-C-Bindung bei Trialkylaluminium-, -gallium und -indium. Den hierbei entstehenden thermisch sehr empfindlichen und hygroskopischen Festkörpern kann aufgrund physikalischer Messungen eine den SO<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-„Einschiebungsverbindungen“ analoge Struktur zugesprochen werden.

[\*] Dr. J. Weidlein  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
7 Stuttgart 1, Schellingstraße 26

[1] K. Ziegler, F. Krupp, K. Weyer u. W. Larbig, Liebigs Ann. Chem. 629, 251 (1960).

[2] J. Weidlein, Z. anorg. allg. Chem. 366, 22 (1969).

### Erfahrungen bei der Isolierung von $^{242}\text{Cm}$ im Kilocuriebereich

Von H.-J. Born, G. Höhle, D. Pabst, B. Schütz, S. Specht, H. Völler und W. Weinländer (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

Es wurde ein Verfahren entwickelt und erprobt, mit dem  $^{242}\text{Cm}$  im Kilocuriemaßstab aus neutronenbestrahlten Americiumtargets abgetrennt werden kann. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, daß das Curium frei ist von Verunreinigungen, und daß das  $^{241}\text{Am}$  sowie die Plutoniumisotope quantitativ gewonnen werden. Nach dem Auflösen der Aluminium-Bestrahlungskapsel mit 8 N NaOH und anschließendem Abfiltrieren werden die Am-, Cm-, Pu- und Spaltprodukttoxide in 12 N HCl gelöst. Durch Zugabe von etwa 0.1 N J<sup>-</sup> wird erreicht, daß das Pu nach dem Lösen dreiwertig vorliegt.

Die Lösung wird anschließend über einen Anionenaustauscher (AG 21 K) gepumpt, wobei Zr (Kd  $\approx$  100) und Nb (Kd  $>$  10<sup>4</sup>) vollständig und Rb (Kd  $\approx$  20–30) teilweise adsorbiert werden. Die übrigen Ionen gehen ungehindert durch den Austauscher.

Nach anschließendem Verdünnen wird die gesamte Lösung auf einen Kationenaustauscher aufgegeben, wobei die einwertigen Ionen größtenteils bereits durchlaufen. Mit 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden dann noch die restlichen einwertigen, die zweiwertigen und der Rest von Ru eluiert. Der Schwefelsäure sind Spuren von NO<sub>2</sub><sup>-</sup> beigegeben, um das Plutonium in die vierwertige Stufe zu bringen. Mit 9 N HCl (20 % Methanol) erfolgt dann die Desorption von Pu<sup>IV</sup>, Am<sup>III</sup>, Cm<sup>III</sup>, während die Lanthanoiden noch auf der Säule verbleiben. Das Pu<sup>IV</sup> kann sofort mit einer zweiten Anionenaustauschersäule quantitativ aus der Lösung entfernt werden. Nach dem Einengen der Lösung wird ihre Säurestärke auf 1 N eingestellt und die Lösung, die im wesentlichen nur mehr Am und Cm neben Spuren Lanthanoiden enthält, auf eine Kationensäule gegeben, an der Am und Cm mit  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure getrennt werden; dieser Schritt wurde bereits früher mit etwa 100 Ci  $^{242}\text{Cm}$  geprüft.

Das Trennverfahren wurde durch Vorversuche getestet und für die Trennungen der vorliegenden Substanzmengen optimiert. Die größte Schwierigkeit bereitet die Radiolyse der Lösungsmittel und der Ionenaustauscher. Da Kationenaustauscher durch eine Dosis von etwa 10 Wh/g Ionenaustauscher völlig zerstört werden, Anionenaustauscher bei einer weit geringeren Strahlenbelastung, ist darauf besondere Rücksicht zu nehmen. Schlimmer ist jedoch die Zersetzung der Lösungsmittel und die damit verbundene Bildung von Gasblasen, die besonders das Funktionieren der Anionenaustauscher beeinträchtigt. Beim Kationenaustauscher konnte das Problem durch Zugabe von Methanol weitgehend beherrscht werden.

Die gewonnene Cm-Fraktion wurde anschließend ins Oxid übergeführt. Dazu wurde das Cm erneut an einem Kationenaustauscher adsorbiert und das Austauscherbett bei etwa 800–1000 °C verascht. Das Cm fällt dabei in sehr sauberer Form als Oxid an; Ausbeute etwa 90 %.

[\*] Prof. Dr. H.-J. Born, Dr. G. Höhle, Dipl.-Ing. D. Pabst, Dipl.-Ing. B. Schütz, Dipl.-Chem. S. Specht, Dipl.-Chem. H. Völler und Dipl.-Phys. W. Weinländer  
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München  
8046 Garching bei München

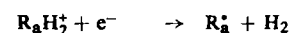
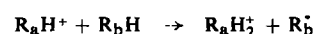
### ESR-Untersuchungen zum Mechanismus der Polystyrol-Radiolyse

Von J. Wilske (Vortr.) und H. Heusinger<sup>[\*]</sup>

In Polystyrol wurde die Bildung von Radikalen und Radikalpaaren bei Einwirkung ionisierender Strahlung in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

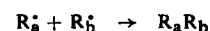
Es konnte gezeigt werden, daß die in Polystyrol gebildeten Radikalpaare nicht aus zufällig in enger räumlicher Nachbarschaft entstandenen Radikalen zusammengesetzt sind, sondern daß die beiden Radikale fast gleichzeitig als Folge desselben primären Absorptionsaktes entstehen. Der mittlere Abstand dieser Radikale liegt bei etwa 20 Å; er bleibt bei wachsender Dosis annähernd konstant.

Für die Bildung dieser Radikalpaare kommen folgende, von Voevodskii<sup>[1]</sup> und Libby<sup>[2]</sup> vorgeschlagene Reaktionen in Betracht:



Im ersten Fall entstehen die eng benachbarten Radikale  $\text{R}_a^\cdot$  und  $\text{R}_b^\cdot$  durch die Reaktion eines „heißen“ Wasserstoffatoms, im zweiten Fall durch eine Ionen-Molekül-Reaktion.

Beim Erwärmen von Polystyrol auf 20 °C rekombinieren die Radikalpaare nach einer Reaktion erster Ordnung. Es wird angenommen, daß dabei Kettenvernetzung eintritt:



Durch Zusatz von Pyren wird bei –196 °C die Bildung von Radikalen und von Radikalpaaren nicht beeinflusst. Auch nach Erwärmen von Polystyrol auf 20 °C bleibt die Radikalkonzentration unabhängig vom Pyrengehalt der Probe; die Rekombination der Radikalpaare wird von Pyren ebenfalls nicht beeinflusst.

Bei Bestrahlung bei 20 °C geht die Radikalbildung bei 3 % Pyren im Polystyrol um den Faktor 10 zurück, während die Bildung von Kettenvernetzungen unabhängig vom Pyrengehalt ist.

Diese Ergebnisse lassen sich nur deuten, wenn man für die Radikalbildung bei hohen und tiefen Temperaturen zwei verschiedene Mechanismen annimmt: Bei hohen Temperaturen (20 °C) bilden sich die Radikale vorwiegend über angeregte Zustände des Polystyrols (Energieübertragung auf Pyren möglich), bei tiefer Temperatur über ionisierte Zustände.

[\*] Dr. J. Wilske und Dr. H. Heusinger  
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München 2, Arcisstraße 21

[1] V. V. Voevodskii u. Yu. N. Molin, Radiation Res. 17, 366 (1962).

[2] W. F. Libby, J. chem. Physics 35, 1714 (1961).