

1000 °C geprüft. Die Löslichkeitsuntersuchungen mit Salzsäure verschiedener Konzentrationen ergab einen durchschnittlichen Verlust von 6 %, wenn der Austauscher in der 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 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}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}Zr , ^{95}Nb , ^{106}Ru , $^{110\text{m}}\text{As}$, ^{137}Cs , ^{115}In , ^{115}Cd , ^{133}Ba , ^{154}Eu und ^{140}La in Tracermengen getestet worden.

Am Anionenaustauscher werden ^{95}Zr und ^{95}Nb quantitativ, ^{106}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}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 AmV vermieden, dessen Elutionsbande nun später erscheint.

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

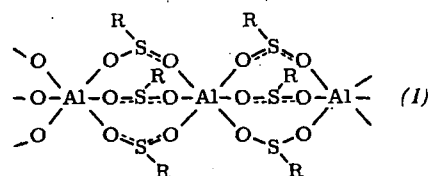
Die Untersuchungen wurden in einem eigens eingerichteten Handschuhkasten durchgeführt. Er wurde mit einer γ - und einer α -(β -)Durchflußmeßeinrichtung zur Verfolgung der Elutionen sowie Ausschleus-Vorrichtungen versehen, die es gestatten, die anfallenden Nuklidfraktionen kontaminationsfrei zur Spektroskopie 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

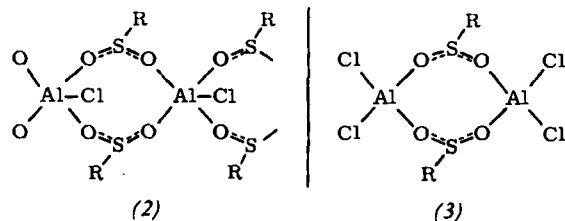
Zur Spaltung von Aluminium-, Gallium- und Indium-Kohlenstoff-Bindungen mit SO_2 , CO_2 , COS und CS_2

Von J. Weidlein[*]

Die Umsetzung von Trialkylaluminium oder dessen Äther-Addukten mit gasförmigem oder flüssigem 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^[1]. Nach den IR-Spektren kann Struktur (1) mit sechsfach koordinierten Al-Atomen und –O–SR–O–Brücken postuliert werden.



Halogen- oder pseudohalogen-monosubstituiertes Dialkylaluminium (R_2AlX mit $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 und $\text{X} = \text{Cl}$, Br , SCN) reagiert mit SO_2 unter Bildung weißer, hygroskopischer Festkörper, die sich in unpolaren Lösungsmitteln nicht, dagegen gut in flüssigem Schwefeldioxid lösen. Alkylaluminiumdihalogenide (RAlHal_2 mit $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 und $\text{Hal} = \text{Cl}$, Br) lassen sich mit SO_2 zu hochviskosen, farblosen, thermisch empfindlichen und hygroskopischen Ölen umsetzen, die sich auch in organischen Lösungsmitteln lösen (in Benzoldimer). IR- und Ramanspektren der Verbindungen sind mit den Strukturen (2) und (3) vereinbar.



Trialkylgallium^[2] und -indium reagieren mit 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 ^1H -NMR-Messungen achtegliedrige, vermutlich nur wenig gewellte Ringgerüste ähnlich (3) haben. Halogensubstituierte Organogallium- oder -indiumverbindungen reagieren mit SO_2 nicht.

Gasförmiges 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