

### 163. O. Erbacher und K. Philipp: Gewinnung der künstlichen radioaktiven Halogene in unwägbarer Menge aus den stabilen Isotopen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 13. März 1936.)

Neben einer beschränkten Anzahl von natürlichen radioaktiven Atomarten kennen wir seit der jüngsten Zeit von der Mehrzahl der chemischen Elemente radioaktive Atomarten, die sich aus den stabilen Elementen künstlich gewinnen lassen. Die Bildung dieser künstlichen radioaktiven Atomarten aus den stabilen Elementen erfolgt, abgesehen von den leichten Elementen, ausschließlich durch Bestrahlen mit Neutronen. Während nun durch die Aufnahme des Neutrons in den ursprünglichen Atomkern bei den leichteren Elementen drei verschiedene, künstliche radioaktive Atomarten entstehen können, wird bei den schweren Elementen mit wenigen Ausnahmen nur eine künstliche radioaktive Atomart gebildet, und zwar wird das Neutron aufgenommen, ohne daß dabei ein Atom-Bruchstück abgespalten wird. Dadurch entsteht eine künstliche radioaktive Atomart, die mit dem bestrahlten Element isotop ist. Da diese Isotopen-Bildung hauptsächlich durch langsame Neutronen bewirkt wird, läßt sie sich durch Zwischenschaltung wasserstoff-reicher Substanzen zwischen Neutronen-Quelle und zu bestrahlendem Element wesentlich verstärken, weil beim Zusammenstoß der Neutronen mit den gleichschweren Wasserstoff-Kernen ein erheblicher Energie-Verlust der erstere<sup>n</sup> eintritt.

Von den schwereren Elementen des Periodischen Systems lassen sich also künstliche radioaktive Atomarten nur auf dem Wege herstellen, daß man das isotope stabile Element mit Neutronen bestrahlt. Das radioaktive Isotop ist dann mit der großen Menge des stabilen Elements vermischt, die zur Erzielung einer genügenden Ausbeute notwendig ist, und läßt sich davon auf chemischem Wege nicht mehr abtrennen.

Durch diesen Umstand erscheinen die Verwendungs-Möglichkeiten der künstlichen radioaktiven Atomarten, und damit von radioaktiven Atomarten der schweren Elemente überhaupt, zu physikalischen und chemischen Untersuchungen sehr beschränkt. Es erscheinen nämlich alle die Arten von Untersuchungen ausgeschlossen, bei denen ein Vorliegen in unwägbarer Menge, wie es bei den meisten natürlichen radioaktiven Atomarten der Fall ist, Voraussetzung ist.

Von diesem Gesichtspunkt aus war die Frage wichtig, ob nicht doch irgendeine Möglichkeit besteht, die radioaktiven Atomarten von dem bestrahlten stabilen Isotop abzutrennen. In der Tat sind Möglichkeiten dieser Art von einigen Forschern gefunden worden. Die erste Untersuchung hierüber haben Szilard und Chalmers<sup>1)</sup> ausgeführt. Sie haben Äthyljodid, in dem ein wenig freies Jod gelöst war, mit Neutronen bestrahlt; durch Zugabe eines Reduktionsmittels in Wasser wurde die geringe Menge des freien Jods und das künstlich gewonnene instabile Isotop zu HJ reduziert; die wäßrige Schicht konnte dann leicht von der großen Menge des Äthyljodids getrennt werden. Eine Besprechung dieses Verfahrens von Szilard und Chalmers, insbesondere hinsichtlich der Begrenzung der dabei erzielbaren

<sup>1)</sup> L. Szilard u. T. A. Chalmers, Nature **184**, 462 [1934].

Anreicherung des Radio-jods gegenüber dem gewöhnlichen Jod, haben wir bereits an anderer Stelle<sup>2)</sup> gegeben.

Ähnliche Versuche haben Fermi und Mitarbeiter<sup>3)</sup> mit anorganischen Komplexverbindungen durchgeführt. Sie bestrahlten z. B. das Jodat, Bromat und Chlorat von Alkalien. Darauf fällten sie eine geringe Menge des Jodides, Bromides und Chlorides mit Silbernitrat; im Niederschlag fanden sie dann 25—50% der Gesamt-aktivität.

Beide bisher besprochenen Verfahren beruhen auf folgendem Prinzip: Das gewöhnliche Element kommt in zwei ~~erlei~~ <sup>erlei</sup> Verbindungsformen zur Bestrahlung. Die eine Verbindungsform liegt in großer Menge, die zweite in sehr kleiner Menge vor. Die erste Verbindungsform soll nicht oder nur langsam austausch-fähig sein mit der zweiten Verbindungsform. In die letztere (in geringer Menge vorliegende) Verbindungsform sollen die durch Neutronen erzeugten und dabei aus dem Molekülverband der ersten (in großer Menge vorliegenden) Verbindungsform gerissenen instabilen Atome ohne weiteres übergehen können. Durch Trennung der beiden austausch-unfähigen oder -trägen Verbindungsformen erhält man dann die künstliche radioaktive Atomart zusammen mit der geringen Menge des gewöhnlichen Elements, die in der zweiten Verbindungsform vorlag.

Bei den beiden genannten Verfahren erfolgt also eine mehr oder minder große Anreicherung der radioaktiven Atomart gegenüber der großen Menge des bestrahlten gewöhnlichen Elements. Die Abtrennung der radioaktiven Atomarten erfolgt aber stets mit einer noch wägbaren Menge des <sup>inaktiven</sup> Isotops.

Ein drittes Verfahren zur Anreicherung radioaktiver Atomarten gegenüber dem bestrahlten inaktiven Element verwendeten Paneth und Fay<sup>4)</sup>. Sie konnten durch Neutronen-Bestrahlung von (gasförmigem) Arsenwasserstoff im elektrischen Feld an einer Elektrode das radioaktive Arsen im Verhältnis 1:1500, unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen 1:20000 anreichern. Um eine für Untersuchungszwecke hinreichende Menge des künstlichen radioaktiven Arsens zu erhalten, muß eine größere Ausgangsmenge von Arsen mit Neutronen bestrahlt werden. Aus diesem Grunde erhält man auch nach dem zuletzt genannten Abtrennungs-Verfahren die radioaktive Atomart zusammen mit einer noch wägbaren Menge des inaktiven Isotops.

Wir konnten nun vor kurzem über eine Untersuchung berichten<sup>5)</sup>, in der es gelang, die radioaktiven Atomarten der Halogene Jod, Brom und Chlor praktisch ohne eine Beimengung der entsprechenden stabilen Halogene von der großen Menge der bestrahlten stabilen Isotope abzutrennen. Wir glauben, dort den Nachweis geführt zu haben, daß sich nach dem angegebenen Verfahren die radioaktiven Halogene nicht nur ohne wägbare Mengen der stabilen Elemente gewinnen lassen, sondern daß bei der schließlich abgetrennten Halogen-Menge die Zahl der radioaktiven Halogenatome die gewöhnlichen inaktiven überwiegt.

<sup>2)</sup> O. Erbacher u. K. Philipp, Ztschr. physikal. Chem. (im Druck).

<sup>3)</sup> E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segre, Estratto da „La Ricerca Scientifica“ Anno V, Vol. II, Nr. 11—12 Dicembre 1934.

<sup>4)</sup> F. Paneth u. I. Fay, Nature **135**, 820 (1935).

<sup>5)</sup> O. Erbacher u. K. Philipp, a. a. O.

Der Grundgedanke dieses Trennungs-Verfahrens war der, daß bei der Bestrahlung einer entsprechenden organischen Halogenverbindung die durch Aufnahme eines Neutrons gebildeten radioaktiven Halogenatome, nachdem sie durch Rückstoß infolge der dabei auftretenden  $\gamma$ -Strahlung aus dem organischen Molekülverband entfernt worden sind, wegen ihrer elektro-negativen Affinität in Form negativ geladener Ionen vorliegen. Wird die organische Halogenverbindung vor der Bestrahlung sorgfältig gereinigt, so lassen sich die radioaktiven Halogen-Ionen aus der organischen Halogen-verbindung mit Wasser ausziehen; die im Wasser ebenfalls gelöste, der Löslich-keit entsprechende Menge der organischen Halogenverbindung, kann durch wiederholtes Ausziehen mit Benzol wieder vollständig entfernt werden. Man erhält so schließlich eine wäßrige Lösung, die praktisch nur radioaktives Halogen gelöst enthält; denn bei einem eventuellen Gehalt an stabilem Halogen-Isotop kann es sich nur um noch kleinere Mengen handeln.

Für die meisten Untersuchungen, zu denen die künstlichen radioaktiven Atomarten verwendet werden, ist es jedoch nicht nötig, daß die radioaktive Atomart ohne vergleichbare Mengen des inaktiven Isotops vorliegt. Es genügt vollkommen, wenn die Beimengung von inaktivem Isotop so gering ist, daß die Mischung der inaktiven und radioaktiven Atomart in einer unsichtbaren und unwägbarer Menge vorliegt.

Im folgenden soll über ein zweites Verfahren berichtet werden, nach dem die Gewinnung der künstlichen radioaktiven Halogene in unwägbarer Menge aus den stabilen Isotopen gelingt. Auch der hier eingeschlagene Weg beruht auf der Erkenntnis, daß die in der organischen Halogenverbindung durch Neutronen erzeugten radioaktiven Halogenatome als negativ geladene Ionen vorliegen.

Die Anionen Cl', Br' und J' werden nun in der angegebenen Reihenfolge in steigendem Maße an Adsorbentien adsorbiert, wie Rona und Michaelis<sup>6)</sup> an Tierkohle festgestellt haben. Diese leichte Adsorbierbarkeit der Halogen-Anionen wirkte sich bei dem kürzlich mitgeteilten Verfahren nachteilig aus, indem ein gewisser Teil der radioaktiven Ionen während des Verfahrens durch Adsorption an den Glas-Oberflächen festgehalten wurde und dadurch in der wäßrigen Lösung fehlte. Die Abnahme der Ausbeute bei diesem Ver-fahren in Richtung vom Chlor zum Jod steht völlig in Übereinstimmung mit der in gleicher Richtung verlaufenden Zunahme der Adsorbierbarkeit der Anionen.

Bei dem im folgenden behandelten zweiten Verfahren wird aber gerade die Adsorbierbarkeit der Halogen-Ionen an Adsorbentien, wie z. B. Kohle, zur Abtrennung von den organischen Halogenverbindungen benutzt. Wie zu erwarten war, erzielt man deshalb bei diesem Verfahren Ausbeuten an radio-aktivem Halogen, deren Höhe bei den einzelnen Halogenen in der umgekehrten Reihenfolge wie bei dem ersten Verfahren liegt.

Bei dem neuen Verfahren handelt es sich also darum, die durch die Neutronen in der organischen Halogenverbindung gebildeten radioaktiven Halogen-Ionen durch Schütteln mit einer gut adsorbierenden Substanz, wie beispielsweise Adsorptions-Kohle, an diese zu binden; zusammen mit der Kohle wird dann das radioaktive Halogen von der organischen Flüssigkeit abgetrennt. Was die dabei zweckmäßige Menge der Adsorptions-Kohle und

<sup>6)</sup> P. Rona u. L. Michaelis, *Biochem. Ztschr.* **94**, 254 [1919].

die Zeitdauer des Schüttelns betrifft, so sind folgende Umstände zu berücksichtigen: Je größer die Kohlenmenge und je länger die Schütteldauer ist, desto größer wird natürlich auch der Adsorptions-Betrag und damit die Ausbeute an radioaktivem Halogen sein. Auf der anderen Seite wird aber an einer größeren Kohlenmenge bei der Abtrennung von der organischen Halogenverbindung auch mehr von letzterer haften bleiben und bei dem darauffolgenden Auskochen mit Wasser zusammen mit dem radioaktiven Halogen in Lösung gehen; auch in der Kohle noch vorhandene wasser-lösliche Verunreinigungen werden in größerer Menge zusammen mit dem radioaktiven Halogen ausgekocht werden. Schließlich darf auch die Schüttelzeit nicht von langer Dauer sein. Denn wegen der verhältnismäßig kurzen Halbwerts-Zeiten würde sonst der Verlust an den radioaktiven Halogenen infolge Zerfalls größer sein als der Gewinn, den eine längere Schüttelzeit durch Erhöhung der adsorbierten Menge mit sich bringt.

Wir geben im folgenden die Arbeits-Bedingungen wieder, nach denen die Isolierung der radioaktiven Halogene Jod, Brom und Chlor in unwägbarer und unsichtbarer Menge durchgeführt werden kann.

#### Verfahren zur Gewinnung der radioaktiven Halogene in unwägbarer Menge.

Als organische Halogenverbindung wurden verwendet Äthyljodid, Äthylbromid und Äthylchlorid. Die der Bestrahlung vorausgehende Reinigung der organischen Halogenverbindung sowie die Bestrahlung selbst erfolgte in der vor kurzem bereits beschriebenen Weise<sup>7)</sup>.

Reinigung der Adsorptions-Kohle: Als Adsorbens verwendeten wir „Blutkohle Kahlbaum gepulvert“. Durch oftmaliges Auskochen mit dest. Wasser und Absaugen desselben noch in der Hitze wurden aus der Kohle die wasser-löslichen Verunreinigungen nach Möglichkeit entfernt. Nachdem in dem Filtrat nach Zugabe von Silbernitrat keinerlei Trübung mehr auftrat, wurde die Kohle noch ein paarmal ausgekocht und schließlich auf der Nutsche mit Alkohol versetzt und trocken gesaugt. Endlich wurde der durch ein Bronze-Sieb mit 12300 Maschen pro qcm gehende Teil als Vorrat beiseite gestellt.

Von diesem Vorrat werden während der Bestrahlung der organischen Halogenverbindung etwa 8 mg Kohle in eine kurze, gekrümmte Glasröhre gegeben, die an beiden Enden außenseitig mit Schliff versehen ist. Die Rohrkrümmung mit der darin befindlichen Kohle taucht in ein Sandbad ein, das auf etwa 160° erhitzt wird. Ein Schliffmantel stellt über einen Wattebausch und einen Dreiweghahn die Verbindung mit einer Wasserstrahl-Pumpe und zugleich mit einem geschlossenen Manometer her. Der andere Schliffmantel ist mit einem Dreiweghahn mit Schwanzstopfen verbunden, der zu einer Stickstoff-Bombe bzw. zur Außenluft führt. Mit dieser Anordnung wird nun die die Kohle enthaltende Röhre langsam ausgepumpt und nach einiger Zeit langsam mit Stickstoff gefüllt; nach 3-maligem Auspumpen und Füllen mit Stickstoff entfernt man das Sandbad und läßt die Röhre im Stickstoff-Strom erkalten. Kurz vor Beendigung der Bestrahlung der organischen Halogenverbindung wird von der die Kohle enthaltenden Röhre der zur Pumpe führende

<sup>7)</sup> O. Erbacher u. K. Philipp, a. a. O.

Schliffmantel entfernt; dabei soll der äußere Rand des Röhren-Schliffes stets von Fett frei sein, damit keine Kohle beim Entleeren haften bleibt.

Trennung der radioaktiven Halogene von den inaktiven Isotopen: Nach dem Bestrahlen wird das die organische Halogenverbindung enthaltende Wägegglas unter Stickstoff-Strom vorsichtig geöffnet, die Kohle aus der Röhre durch Klopfen in das Wägegglas übergeführt und dieses unter Stickstoff-Strom gut verschlossen. Darauf wird das Glas 1 Min. kräftig mit der Hand geschüttelt und nach Öffnen der gesamte Inhalt in die Porzellan-Nutsche nach Hirsch (s. Figur) gegossen. Auf dem plangeschliffenen Porzellan-Sieb liegt ein Blauband-Filter (1.8 cm), das vorher 3-mal mit kochend heißem dest. Wasser und dann noch 2-mal mit Alkohol gewaschen worden war. Hahn 1 ist geschlossen, Hahn 2 (mit dest. Wasser gedichtet) und Hahn 3 geöffnet; die Pumpe läuft. Ist die organische Flüssigkeit durch das Filter gesaugt, wird sofort Hahn 1 geöffnet, Hahn 2 und 3 geschlossen; dann wird 1 ccm absol. Alkohol auf die Mitte des Filters gegossen und hierauf das Filter mit der darauf befindlichen Kohle noch 30 Sek. trocken gesaugt. Das radioaktive Halogen befindet sich jetzt an der Kohle adsorbiert.

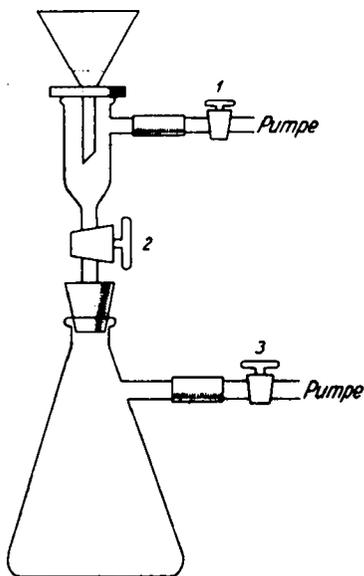


Fig. 1.

Gewinnung der wäßrigen Lösung der radioaktiven Halogene: Um das an der Kohle adsorbierte Halogen in wäßrige Lösung überzuführen, gingen wir folgendermaßen vor: Die Kohle wird mitsamt dem Filter<sup>8)</sup> in 10 ccm reines Wasser<sup>9)</sup> gegeben, in dem sich etwa 0.2 g Platin-Pulver<sup>10)</sup> befinden und in das schon seit ein paar Minuten Wasserstoff-Gas eingeleitet wird; die Lösung wird mit dem Einleitungsrohr dauernd umgerührt. Der am Platin gebildete aktive Wasserstoff bewirkt, daß das radioaktive Halogen stets als einfach negativ geladenes Ion in Wasser gelöst vorliegt. Nach 4 Min. langem Umrühren bei gewöhnl. Temp. wird die Lösung dabei kräftig bis zum beginnenden Kochen erhitzt, was etwa eine weitere Minute dauert. Darauf wird die heiße Lösung sofort unter schwachem Saugen durch ein „Filter Nr. 602, extra hart“ filtriert. (Das Filter wird vorher 3-mal mit kochend heißem dest. Wasser und 1-mal mit reinem Wasser gereinigt.) Kohle und Platin-Pulver werden dann mit reinem Wasser in das Becherglas zurückgespritzt, nach Auffüllen auf 10 ccm wieder Wasserstoff unter Umrühren

<sup>8)</sup> Beim Abpinseln der Kohle vom Filter treten größere Verluste infolge Verstäubens auf. <sup>9)</sup> O. Erbacher u. K. Philipp, a. a. O.

<sup>10)</sup> Das Platin-Pulver wird durch Feilen eines dicken Platindrahtes hergestellt und der durch ein Sieb mit 12300 Maschen pro qcm durchgehende Anteil verwendet. Bei Verwendung von Platin-Mohr besteht die Gefahr, daß ein Teil kolloid in Lösung geht und durch das Filter läuft. Das benutzte Platin-Pulver läßt sich leicht wieder reinigen durch wiederholtes Aufwirbeln der Kohle in Alkohol und Abgießen der Suspension.

eingeleitet und diesmal sogleich bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die zweite Lösung wird wie vorher zur ersten Lösung filtriert. Durch dieses Verfahren, das, vom Ende der Bestrahlung an gerechnet, nur wenig mehr als 10 Min. dauert, wird das ursprünglich an der Kohle adsorbierte radioaktive Halogen zum größten Teil im Wasser gelöst erhalten.

Ausbeute an radioaktivem Halogen: Von dem durch die Neutronen-Bestrahlung insgesamt gebildeten radioaktiven Halogen erhält man nach dem eben geschilderten Verfahren in den 20 ccm reinen Wassers im Falle des Jods etwa 40%, im Falle des Broms mehr als 30% und beim Chlor unter 30%. Diese Hundertsätze wurden in gleicher Weise wie früher<sup>11)</sup> bestimmt.

Anreicherung der radioaktiven Halogene: Es war nun die Frage, welche Menge von instabilem Isotop zusammen mit dem radioaktiven Halogen nach dem oben beschriebenen Verfahren abgetrennt wird. Gibt man zu den wäßrigen Lösungen Silbernitrat und wenig verd. Salpetersäure hinzu, so bleiben die Lösungen völlig klar; die radioaktiven Halogene Jod bzw. Brom bzw. Chlor liegen somit in den nach obigem Verfahren gewonnenen wäßrigen Lösungen in unwägbarer und unsichtbarer Menge vor. Hinsichtlich des Höchstwertes des Halogen-Gehaltes läßt sich die weitgehendste Aussage beim Jod machen, da die Löslichkeit des Silberjodids am geringsten ist. Wir haben festgestellt<sup>11)</sup>, daß bei einem Gehalt von  $1.3 \times 10^{-5}$  g Jod (ionisiert) in 20 ccm Wasser eine schwache Trübung bei senkrecht einfallendem künstlichen Licht beobachtet wird. Nun zeigt aber die nach dem oben beschriebenen Verfahren gewonnene wäßrige Lösung von radioaktivem Jod unter den gleichen Bedingungen noch keine Trübung, obwohl auch die gesamte Äthyljodid-Menge, die evtl. vorher an der Kohle haftete und dann in Wasser gelöst wurde, durch das Erhitzen des Wassers in ionisiertes Jod umgewandelt sein mußte. Die wäßrige Lösung des radioaktiven Jods hat also einen Gehalt an stabilem Jod, der kleiner ist als die oben angegebene Menge von  $1.3 \times 10^{-5}$  g. Bezogen auf die 31.6 g Jod, die in den bestrahlten 20 ccm Äthyljodid vom spezif. Gew. 1.94 enthalten sind, ist somit die mit dem radioaktiven Jod abgetrennte Menge von stabilem Jod kleiner als der  $2.4 \times 10^8$  te Teil. Dieser beim Jod experimentell festgestellte Mindestwert der Anreicherung dürfte wegen der Gleichheit der Arbeits-Bedingungen auch für Brom und Chlor Geltung haben.

Es darf angenommen werden, daß die bei dem genannten Verfahren erzielte Anreicherung der radioaktiven Halogene in Wirklichkeit noch größer ist. Denn eine Verunreinigung mit stabilem Halogen kann wohl nur dadurch eintreten, daß die an der Kohle haften gebliebene Menge der organischen Halogenverbindung zusammen mit dem radioaktiven Halogen in Wasser gelöst wird. Diese Menge muß aber sehr klein sein. Denn die sehr geringe Kohlen-Menge wird trocken gesaugt, mit Alkohol gewaschen und nochmals  $\frac{1}{2}$  Min. trocken gesaugt. Dadurch dürfte die Kohle von den leicht flüchtigen organischen Halogenverbindungen praktisch vollständig befreit werden.

Für weitaus die meisten Untersuchungen, die mit künstlichen radioaktiven Atomarten ausgeführt werden können, spielt die Kenntnis des genauen Gehaltes an stabilem Isotop keine Rolle, wenn nur die insgesamt vorliegende Menge unwägbar ist. Dies ist bei den nach dem geschilderten Verfahren gewonnenen wäßrigen Lösungen von Radio-jod, Radio-brom und Radio-chlor der Fall.

<sup>11)</sup> O. Erbacher u. K. Philipp, a. a. O.