

Die Fraktionen 4–6 (eluiert mit Benzol) gaben aus Äther-Methanol 41 mg Kristalle vom Smp. 72–77°. Nach Umkristallisieren aus Äther-Methanol, *Cholesten-(2)-on-(I)* (VII) in Blättchen vom Smp. 74–77°.  $[\alpha]_D^{20} = +130^\circ \pm 1,5^\circ$  ( $c = 1,772$  in Chloroform). UV.-Spektrum in Äthanol: Maxima bei 223  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,92$ ) und 333  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 1,75$ ). Misch-Smp. mit authentischem Material unverändert.

## ZUSAMMENFASSUNG

Cholestandion-(1,3) (II) liefert bei der Behandlung mit Diazomethan 1-Methoxycholesten-(1)-on-(3) (IV) und 3-Methoxycholesten-(2)-on-(1) (V) im Verhältnis von 2:3. Die Konstitution der beiden isomeren Monomethyläther wurde spektroskopisch und durch Überführung in Cholesten-(2)-on-(1) (VII) bzw. Cholesten-(1)-on-(3) (VIII) mit  $\text{LiAlH}_4$  bewiesen.

Aus den experimentellen Resultaten und auf Grund von theoretischen Überlegungen wird abgeleitet, dass das unter variierenden Bedingungen konstant bleibende Mengenverhältnis von 2:3 der Methylierungsprodukte IV und V dem Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten der beiden entsprechenden Enolformen I und III aus der Ketoform II von Cholestandion-(1,3) entspricht.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel, und  
Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium SANDOZ, Basel<sup>1</sup>

210. Über fokussierenden Ionenaustausch IX<sup>1)</sup>Herstellung der kurzlebigen, trägerfreien Aktivitäten von <sup>90</sup>Sr, <sup>140</sup>La und <sup>144</sup>Pr aus Spaltprodukten in hoher radiochemischer Reinheit<sup>2)</sup>

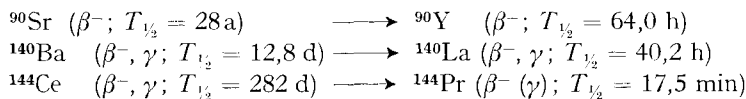
von Ernst Schumacher und Walter Friedli

(18. VIII. 60)

## Einleitung

Für viele Anwendungen von radioaktiven Indikatoren sind langlebige Spaltprodukte mit  $T_{1/2} \approx 1$  a, die kurzlebige Tochter-Nuklide liefern, wertvolle Quellen. Die Möglichkeit, in kurzen Intervallen «melken» zu können, macht von den Isotopenproduktionsstätten über längere Zeit unabhängig, was bei Nukliden mit Halbwertszeiten von der Ordnung Minuten bis Tage einen grossen Vorteil bedeutet. Als klassisches Beispiel sei die Emanierquelle<sup>3)</sup> aus z. B. Radiothorium für Thoron und damit <sup>212</sup>Pb ( $T_{1/2} = 10,6$  h) erwähnt.

Für die Isotope <sup>90</sup>Y, <sup>140</sup>La und <sup>144</sup>Pr dienen die folgenden Spaltprodukte als Quellen<sup>4)</sup>:



<sup>1)</sup> VIII. Mitteilung dieser Reihe: E. SCHUMACHER & J. VAN R. SMIT; Quantitative Bestimmung von  $\mu\text{g}$ -Mengen von Blei (in Vorbereitung).

<sup>2)</sup> Auszugsweise vorgetragen am 29. Mai 1960 an der Hauptversammlung der Deutschen BUNSEN-Gesellschaft für Physikalische Chemie in Bonn.

<sup>3)</sup> J. ELSTER & H. GEITEL, Physik. Z. 3, 305 (1902); vgl. Hdb. der präparativen anorganischen Chemie, G. BRAUER (ed.) 1954, S. 1293.

<sup>4)</sup> Bezogen von Amersham, Buckinghamshire, England.

In der Literatur werden immer wieder Verfahren für die Trennung der Paare  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ <sup>5)</sup> sowie  $^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$  mitgeteilt, währenddem eine befriedigende Methode für eine radiochemisch reine und trägerfreie Präparierung von  $^{144}\text{Pr}$  nur über das  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  möglich erscheint<sup>6)</sup>. Wir möchten nun für alle drei Paare eine ebenso einfache wie präzise Trennvorschrift mitteilen, womit die Isotope  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{144}\text{Pr}$  mindestens so leicht zugänglich werden wie das  $^{212}\text{Pb}$  aus Emanierquellen.

Die *Ionenfokussierung* im Komplexbildungs-/pH-Gradient führt bei den Paaren  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  und  $^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$  zu einer scharfen Anreicherung und Trennung bei der Verwendung von Nitrilo-triacetat (NTA) oder Äthylendiamin-tetraacetat (EDTA) als Komplexbildner<sup>7)</sup>. Für NTA beträgt  $\log(K_{\text{Y}}/K_{\text{Sr}}) = 6,4$  und  $\log(K_{\text{La}}/K_{\text{Ba}}) = 5,7$ , für EDTA  $\log(K_{\text{Y}}/K_{\text{Sr}}) = 9,5$  und  $\log(K_{\text{La}}/K_{\text{Ba}}) = 7,7$  (bei  $\mu \simeq 0,1$ )<sup>8)</sup>. Der Abstand der beiden Linien im Fokussierungsspektrum erreicht, je nach Formung des Gradienten mit Hilfskomplexbildnern und schwachen Basen im Kathodenraum sowie der Grösse des Trennfeldes und der Dauer, 2 bis 4 cm. Die Linienbreite ist bei Verwendung von NTA jeweils 2,5 mm, mit EDTA 1,3 mm. Es ist deshalb auf Grund der Theorie der Ionenfokussierung<sup>9)</sup> zu erwarten, dass der Trennfaktor zwischen den beiden Linien mindestens  $10^9$  beträgt.

Bei  $^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr}$  handelt es sich um ein benachbartes Seltene-Erden-Paar, bei dem für NTA  $\log(K_{\text{Pr}}/K_{\text{Ce}}) = 0,18 \pm 0,04$ , für EDTA  $\log(K_{\text{Pr}}/K_{\text{Ce}}) = 0,42 \pm 0,07$  ( $\mu \simeq 0,1$ )<sup>8)</sup> ist. Diese kleinen Unterschiede erfordern eine sorgfältige Einstellung des Gradienten und zweckmässige Wahl der Feldstärke. Bei NTA ist die Komplexbildungs- und -zerfalls-Kinetik rascher als bei EDTA, so dass die Trennung trotz dem kleineren Unterschied von Ce und Pr besser erfolgt. Weiterhin spielt die ungünstigere Form des EDTA-Gradientenverlaufes eine wichtige Rolle. Schliesslich sind die Fokussierungsmechanismen in den beiden Systemen verschieden, worauf in der nächsten Arbeit eingegangen wird<sup>10)</sup>.

Russische Forscher haben kürzlich radiochemische Trennungen mit fokussierendem Ionenaustausch veröffentlicht<sup>11)</sup> und unsere früheren Ergebnisse reproduziert. In bezug auf Ce/Pr finden sie nur unvollständige Trennungen mit EDTA. Dies stimmt mit unseren bisherigen Erfahrungen überein. Mit NTA hingegen lässt sich  $^{144}\text{Pr}$  in 99-proz. radiochemischer Reinheit von  $^{144}\text{Ce}$  abtrennen, wie wir hier zeigen.

Der Einsatz von radiochemisch reinen, trägerfreien und kurzlebigen Seltenen-Erd-Aktivitäten ist bei mannigfachen Anwendungen interessant. Wir nützen sie z. B. aus zur Kontrolle von Seltenen-Erden-Aufarbeitungen im Mikrogrammstil für geochemisch-massenspektrometrische Untersuchungen, bei denen keine Aktivität des Indikators zurückbleiben soll.

<sup>5)</sup> Z. B. D. DYRSSEN, Acta chem. scand. 11, 1277 (1957); C. LEPSCKY & G. RESTELLI, Chim. e Ind. (Milano) 41, 597 (1959); Nucl. Sci. Abstr. 13, 17924 (1959).

<sup>6)</sup> D. F. PEPPARD, G. W. MASON & W. S. MOLINE, J. inorg. & nucl. Chemistry 5, 141 (1957);  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{144}\text{Pr}$ ; A. BRADLEY & M. ADAMOWICZ, J. chem. Education 36, 136 (1959).

<sup>7)</sup> E. SCHUMACHER & H. J. STREIFF, Helv. 41, 824 (1958).

<sup>8)</sup> J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH & L. G. SILLÉN, Stability Constants, Vol. I, p. 47, 76.

<sup>9)</sup> E. SCHUMACHER, Helv. 40, 2322 (1957).

<sup>10)</sup> E. SCHUMACHER & W. FRIEDLI, Über fokussierenden Ionenaustausch X: Trennung der leichten Seltenen Erden, in Vorbereitung.

<sup>11)</sup> V. P. SHEDOW, TEN TEN & A. V. STEPANOW, Zhur. Anal. Khim. 15, 16 (1960); Nucl. Sci. Abstr. 14, 10427 (1960).

$^{90}\text{Y}$  ist ein reiner  $\beta^-$ -Strahler, dessen maximale  $\beta$ -Energie 2,18 MeV beträgt<sup>12)</sup>, so dass für  $\beta$ -Therapie eine gute Tiefenwirkung von ca. 1 cm erhalten wird. Selbst mit Hilfe des einfachen analytischen Apparates für fokussierenden Ionenaustausch<sup>13)</sup> lassen sich ohne weiteres Quellen von 1 Curie herstellen, was 5 Minuten dauert. Diese enthalten nach nochmaliger Trennung (ganzer Zeitaufwand ca. 10 min) nur noch  $< 0,01 \mu\text{C } ^{90}\text{Sr}/\text{Curie } ^{90}\text{Y}$ , so dass damit ohne jede Schädigung durch  $^{90}\text{Sr}$  intern bestrahlt werden darf. ( $^{90}\text{Sr}$  Toleranzdosis  $1 \mu\text{C}$  für den ganzen Körper.) Wegen der kurzen Halbwertszeit von 64,0 h kann  $^{90}\text{Y}$  Gebrauchsgütern zugemischt werden zur automatischen Steuerung von Produktionsabläufen, wobei die Aktivität längst verschwunden ist, wenn der Konsument die Ware erhält. Weitere derartige Anwendungen sind Legion bei Einsatz dieser einfachen Quellenherstellung.

$^{140}\text{La}$  aus  $^{140}\text{Ba}$  gehört eigentlich nicht in diese Reihe, weil das Mutterisotop nur eine Halbwertszeit von 12,8 d besitzt. Seine Reindarstellung ist aber identisch mit derjenigen von  $^{90}\text{Y}$  und wird daher hier einbezogen. Es besitzt mit 40,2 h ungefähr die gleiche Halbwertszeit wie letzteres; der  $\beta^-$ -Zerfall geht ausschliesslich auf angeregte Zustände des  $^{140}\text{Ce}$ , so dass stets  $\gamma$ -Quanten emittiert werden, worunter das häufigste (ca. 60%) 1,63 MeV beträgt. Die Anwendungen dieses Isotops sind deshalb ähnlich wie diejenigen von  $^{90}\text{Y}$ , jedoch mit der weiteren Möglichkeit, die grössere Durchdringungsfähigkeit der  $\gamma$ -Strahlung auszunützen.

$^{144}\text{Pr}$  schliesslich besitzt ein langlebiges, häufiges Spaltprodukt als Mutterisotop, jedoch gegenüber den beiden vorerwähnten Isotopen eine mehr als 100mal kleinere Halbwertszeit von 17,5 min. Es ist ein  $> 98\%$  reiner  $\beta$ -Strahler mit einer hohen Maximalenergie von 2,99 MeV. Weniger als 2% der Zerfälle führen zur  $\gamma$ -Emission. Die einmalige Trennung in 10 min liefert  $^{144}\text{Pr}$  in einer radiochemischen Reinheit von 98,6%, die Wiederholung oder Doppeltrennung eine Verunreinigung von etwa  $0,1 \mu\text{C } ^{144}\text{Ce}/\text{mC } ^{144}\text{Pr}$ .  $^{144}\text{Pr}$  ist ein nützlichtes Isotop zur Prüfung radiochemischer Trennmethode in der Lanthaniden- und Actiniden-Reihe.

Alle drei Isotope lassen sich als Thenoyl-trifluoroacetono-Komplexe<sup>14)</sup> sowie mit andern Komplexbildnern<sup>15)</sup> auch in organischen Phasen lösen, wodurch der Anwendungsbereich erweitert wird.

### Arbeitsvorschriften und Resultate

*$^{90}\text{Y}$ -Präparat:* Die benötigte Menge  $^{90}\text{Sr}$ -Lösung, welche nicht mehr als 10 mg Erdalkalien und möglichst wenig Fremdelektrolyte enthalten soll, wird auf einen aschefreien Filterpapierstreifen von 10–20 mm Breite aufgetragen (Zonenlänge ca. 8–12 mm), der wie üblich<sup>16)</sup> in einen Bügel eingespannt ist. Dann wird im Ionenfokussierungsapparat<sup>13)</sup> unter den folgenden Bedingungen fokussiert:

Kathodenlösung: 40 ml 0,3 M  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$  + 10 ml 0,3 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  bzw. 0,1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{HNTA}$   
Anodenlösung: bei EDTA 0,1 M HCl; bei NTA 0,05 M – 0,1 M HCl

Spannung zwischen Anode und Kathode: Während des Aufbaus des Komplexbildungsgradienten fliesst ein relativ hoher Strom, so dass man die Spannung langsam derart erhöht, dass die Stromstärke 20 mA möglichst nicht überschreitet. Nach ca. 30" kann auf 700–1000 V eingestellt werden. In 3–4 min ist die Trennung beendet. Man trocknet mit dem Föhn, spannt zwischen zwei Zellophanstreifen und lokalisiert die  $^{90}\text{Y}$ - und  $^{90}\text{Sr}$ -Linien mit einem einfachen Taschenzählrohr für Überwachungszwecke, auf dem eine Metallschablone mit 1 mm Spalt aufgeklebt ist. Bei der Verwendung stets gleicher Lösungen und festgelegten Auftragsbedingungen sind die Fokussierungsorte reproduzierbar, so dass eine einmalige Lokalisierung genügt. Fig. 1 gibt zwei typische Fokussierungsbilder mit NTA bzw. EDTA, die mit einem später zu beschreibenden Radiographen gewonnen sind.

Die  $^{90}\text{Y}$ -Aktivität wird auf einer 5 mm breiten Zone herausgeschnitten und je nach Verwendungszweck weiter verarbeitet. Sie kann z. B. mit 0,1 M HCl eluiert oder aus dem veraschten Filter gewonnen werden. Die verwendete  $^{90}\text{Sr}$ -Quelle liefert nach ca. einer Woche wieder 80% der Gleichgewichts- $^{90}\text{Y}$ -Aktivität. Dazu schneidet man die Sr-Linie ebenfalls auf einer ca. 5 mm breiten

<sup>12)</sup> Alle Angaben über Daten der Nuklide: General Electric Chart of Nuclides, 1956.

<sup>13)</sup> Hersteller: METROHM AG., Herisau (Schweiz).

<sup>14)</sup> G. H. MORRISON & H. FREISER, Solvent Extraction, New York 1957, p. 160.

<sup>15)</sup> E. SCHUMACHER *et al.*, in Vorb.

<sup>16)</sup> E. SCHUMACHER & H. J. STREIFF, Helv. *41*, 1774 (1958).

Zone heraus und eluiert die Aktivität mit 0,1 M Essigsäure auf einen neuen Trennstreifen. Dieses Verfahren lässt sich beliebig wiederholen.

Die radiochemische Reinheit des  $^{90}\text{Y}$  folgt aus Fig. 2, die eine typische Zerfallskurve des  $^{90}\text{Y}$  wiedergibt, wie sie in reproduzierbarer Weise aus vielen Versuchen gewonnen wird. Wegen des grossen Bereichs über vier Zehnerpotenzen der Zählrate wurde der Anfangsabfall mit einem 12,3mal kleineren Geometriefaktor unter sonst gleichen Bedingungen gemessen als das letzte Drittel der Kurve. Alle Daten sind auf den kleinen Geometriefaktor reduziert. Die geringsten Zählraten sind ca. doppelt so gross wie der Nulleffekt. Für die Totzeitverluste ist korrigiert worden. Der Abfall ergibt genau  $T_{1/2} = 64,0$  h. Die nach 50 Tagen verbleibende Restaktivität

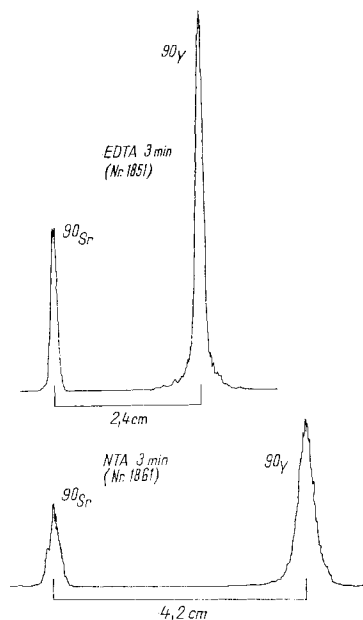


Fig. 1. Radiogramme zur Trennung von  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$

Oben: mit EDTA als Komplexbildner, Trenndauer 3 min, radiochemische Reinheit des  $^{90}\text{Y}$  99,990% (Nr. 1851); unten: mit NTA als Komplexbildner, Trenndauer 3 min, radiochemische Reinheit des  $^{90}\text{Y}$  99,992% (Nr. 1861).

beträgt 1 Fremdzerfall in  $1,63 \cdot 10^4$   $^{90}\text{Y}$ -Zerfällen der Anfangsaktivität. Die Zählwahrscheinlichkeit des  $^{90}\text{Sr}$  erreicht in unserer Zählordnung 73% derjenigen von  $^{90}\text{Y}$ , so dass die radiochemische Verunreinigung des  $^{90}\text{Y}$  84 ppm beträgt, die Reinheit somit 99,992% ist. Aufgetragen wurde ca.  $0,5 \mu\text{C}$   $^{90}\text{Sr}$ , die 0,3 mg Sr/mC enthalten, so dass beim Versuch 1861  $0,92 \mu\mu\text{g}$   $^{90}\text{Y}$  von  $0,15 \mu\text{g}$  Sr abgetrennt werden. Diese Menge  $^{90}\text{Y}$  ist noch mit  $0,27 \mu\mu\text{g}$   $^{90}\text{Sr}$  bzw. total mit  $11,5 \mu\mu\text{g}$  Sr verunreinigt, also mit mehr als der 10fachen Menge. Da die Aktivitätsverteilung des  $^{90}\text{Sr}$  bei der Ionenfokussierung von der inaktiven Sr-Menge unabhängig ist (mit beliebigen Grenzen nach unten und bis zu ca. 10 mg Sr nach oben) kann eine Wiederholung der Trennung mit dem bereits abgetrennten  $^{90}\text{Y}$  die Verunreinigung durch  $^{90}\text{Sr}$  auf unter 1 Zerfall in  $1,4 \cdot 10^8$   $^{90}\text{Y}$ -Zerfällen bringen, d. h. auf  $0,007 \mu\text{C}^{90}\text{Sr}/\text{Curie}^{90}\text{Y}$ .

Zur nochmaligen Trennung wird die ausgeschnittene  $^{90}\text{Y}$ -Zone auf einen neuen Papierstreifen eluiert und die Fokussierung wiederholt. Etwas zeitsparender verläuft die Anwendung von kreuzförmigen Papierformen, bei denen die Anfangszone als kleines Quadrat auf einen Schenkel aufgetragen wird (zweidimensionale Fokussierung, vgl. <sup>17)</sup>). Die Fokussierung in der ersten Richtung bringt das  $^{90}\text{Y}$  in die Kreuzungsstelle. Hierauf schneidet man die beiden verwendeten Arme mit

<sup>17)</sup> H. J. STREIFF, Diss. Univ. Zürich 1959.

dem  $^{90}\text{Sr}$  weg und fokussiert in der zweiten Richtung. Damit kann in weniger als der doppelten Fokussierungszeit derselbe Trenneffekt wie bei wiederholter Trennung erreicht werden, siehe Fig. 3. Die Menge an inaktivem Sr an der Stelle des  $^{90}\text{Y}$  beträgt dann noch  $10^{-3}$  oder auf  $10^{-12}$  g  $^{90}\text{Y}$   $10^{-15}$  g Sr.

$^{140}\text{La}$ -Präparat: Die Trennung von  $^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$  geschieht auf die genau gleiche Weise, wie diejenige des Paares  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . Da das  $^{140}\text{La}$  nicht so weit von der Ba-Linie entfernt fokussiert wird als

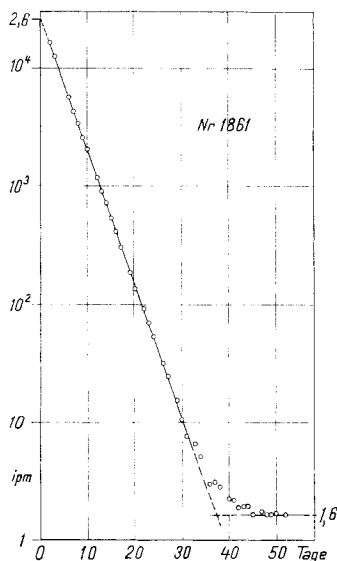


Fig. 2. Zerfallskurve des  $^{90}\text{Y}$  (Nr. 1861, wie Fig. 1 unten) nach einmaliger Trennung durch Ionenfokussierung.

Es verbleiben noch 1,6 ipm  $^{90}\text{Sr}$  in  $2,6 \cdot 10^4$  ipm  $^{90}\text{Y}$ . Die Halbwertszeit beträgt  $64,0 \pm 0,05$  h.

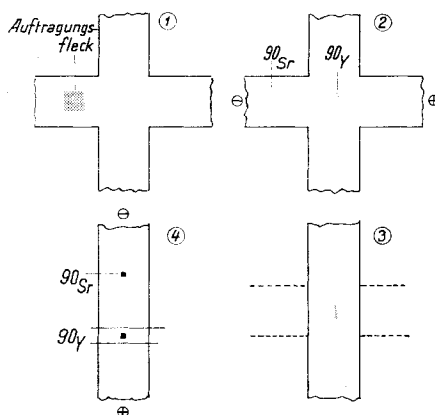


Fig. 3. Schema der Doppeltrennung mit kreuzförmigen Papierstreifen.

(1) zeigt die quadratförmige Auftragszone des  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Trenngutes; bei (2) wird eine Fokussierung in der einen Richtung ausgeführt; hierauf werden die benutzten Arme entfernt (3) und in der anderen Richtung fokussiert (4). Die radiochemische Verunreinigung des derart in ca. 6 min hergestellten  $^{90}\text{Y}$  beträgt weniger als 1  $^{90}\text{Sr}$  in  $10^8$   $^{90}\text{Y}$ .

das  $^{90}\text{Y}$  vom  $^{90}\text{Sr}$  gewandert, ist seine radiochemische Reinheit etwas geringer. Fig. 4 zeigt drei Fokussierungen, mit NTA, EDTA, und schliesslich eine Herstellung von  $^{90}\text{Y}$  und  $^{140}\text{La}$  in einem Arbeitsgang mit NTA<sup>7)</sup> 17). Es liegen keine Messungen der radiochemischen Reinheit des  $^{140}\text{La}$  durch direktes Auszählen vor. Die Beobachtungen mit dem Radiographen ergeben jedoch an der  $^{140}\text{La}$ -Stelle eine mit der Halbwertszeit von 40 h verschwindende Aktivität, die zuletzt vom Null-effekt nicht mehr unterscheidbar ist. Aus diesem Verhalten und der Tatsache, dass  $^{140}\text{Ba}$  und  $^{90}\text{Sr}$  bei gleichzeitiger Fokussierung der vier Aktivitäten nicht voneinander getrennt werden, also identische Verteilungskurven ergeben, kann die  $^{140}\text{Ba}$  Verunreinigung im  $^{140}\text{La}$  abgeschätzt werden. Zunächst ist festzustellen, dass der Komplexbildungsgradient zwischen La und Ba im Mittel etwa

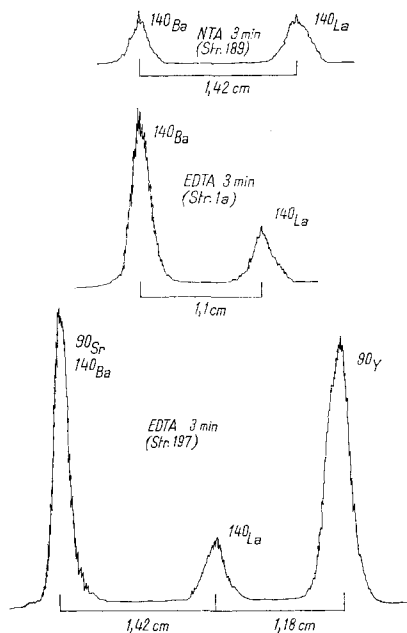


Fig. 4. Fokussierung von  $^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$  zur trägerfreien, radiochemisch  $> 99,95\%$  reinen Herstellung von  $^{140}\text{La}$  in 3 min.

Oben: mit NTA als Komplexbildner; Mitte: die gleiche Trennung mit EDTA als Komplexbildner; unten: Simultane Herstellung von trägerfreiem  $^{90}\text{Y}$  und  $^{140}\text{La}$ .

+  $10^5$  [Mol NTA<sup>3-</sup>/l · cm], zwischen  $^{90}\text{Y}$  und  $^{140}\text{La}$  aber nur noch ca. + 7 [Mol NTA<sup>3-</sup>/l · cm] beträgt. In Wirklichkeit ist der Gradient nahe bei Ba, Sr noch wesentlich steiler, da  $^{140}\text{La}$  bereits im flachen Gradienten drin fokussiert wird. Somit ergibt sich, dass die Flanken der  $^{140}\text{Ba}$ - und  $^{90}\text{Sr}$ -Verteilungen praktisch einen verschwindenden Wert annehmen, bevor sie  $^{140}\text{La}$  erreichen. Zwischen  $^{140}\text{La}$  und  $^{90}\text{Y}$  ändert er sich dann nur noch wenig, so dass die Verunreinigung des  $^{140}\text{La}$  durch  $^{140}\text{Ba}$  nicht wesentlich grösser ist als diejenige des  $^{90}\text{Y}$  durch  $^{90}\text{Sr}$ . Die radiochemische Reinheit des  $^{140}\text{La}$  erreicht deshalb  $> 99,95\%$ .

**$^{144}\text{Pr}$ -Präparat:** 0,01 ml der  $^{144}\text{Ce}$ -Lösung wird mit 0,01 ml einer Lösung von 0,05 M  $\text{SO}_2$ -Wasser und 0,05 M  $\text{Ce}^{3+}$ -Lösung versetzt, damit evtl. vorhandenes  $\text{Ce}^{4+}$  verschwindet bzw. austauscht. Hierauf wird wie bei  $^{90}\text{Y}$  aufgetragen und unter den folgenden Bedingungen fokussiert:

Kathodenlösung: 50 ml 0,3 M  $(\text{NH}_4)_2\text{HNTA}$  + 20 ml 0,3 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  + 20 ml 0,3 M  $\text{CCl}_3\text{COONa}$ .

Anodenlösung: 0,1 M HCl.

Spannung: wie bei  $^{90}\text{Y}$ , steigern bis auf 1000 V,  $i < 20$  mA.

Trenndauer: 10–12 min; Abstand der Linien: 1,5 cm; Halbwertsbreite der Linien: 4 mm.

Die Linien werden auf dem in 20'' getrockneten Streifen lokalisiert, die  $^{144}\text{Pr}$ -Zone 6 mm breit ausgeschnitten und weiter verarbeitet. Typische Fokussierungsspektren zeigt Fig. 5. Das Dia-

gramm a) gibt eine Trennung in nur 6 min wieder, bei der die Pr-Linie noch etwa 1%  $^{144}\text{Ce}$  enthält. Diagramme b) und c) sind mit 12 min Trennzeit erhalten worden, wobei sich der Gradient noch etwas flacher formt durch die Bildung von Trichloressigsäure und Essigsäure im Trennraum. Die radiochemische Reinheit des  $^{144}\text{Pr}$  geht aus den folgenden Messungen hervor:

Nr. 2013 (Trennung und Radiogramme 2. 7. 60; Auszählung 13. 8. 60)  
 6 mm  $^{144}\text{Pr}$ -Zone 111 ipm  
 6 mm  $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ -Zone  $2,37 \cdot 10^4$  ipm (Totzeit korrigiert)

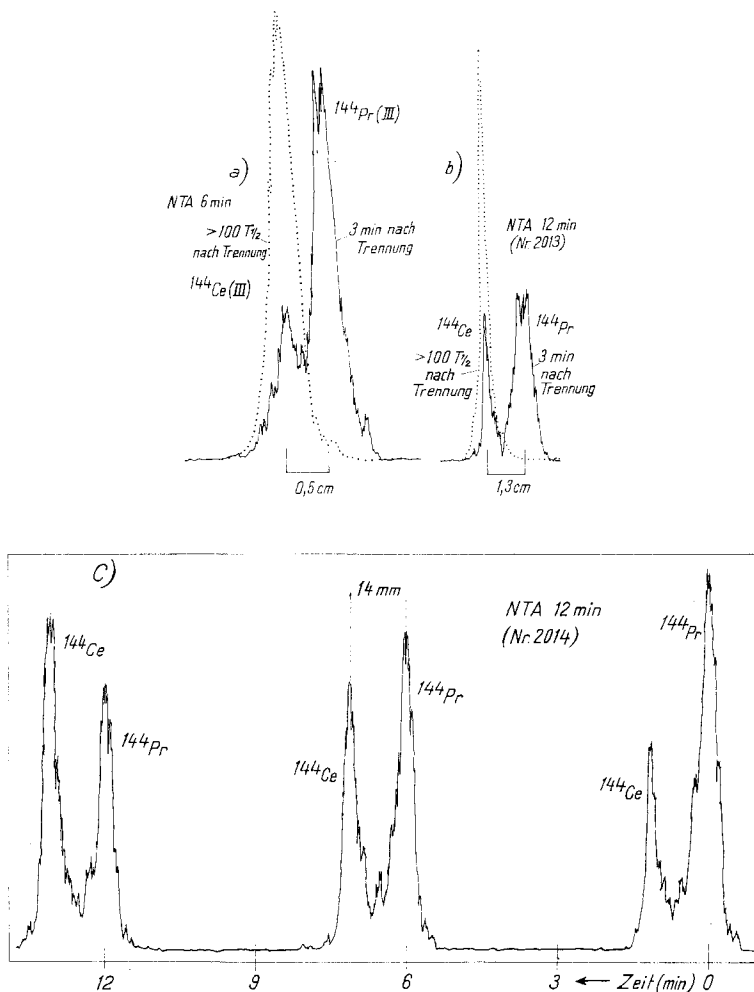


Fig. 5. Abtrennung von trägerfreiem  $^{144}\text{Pr(III)}$  von  $^{144}\text{Ce(III)}$ .

Als Komplexbildner dient NTA mit geeigneten Zusätzen (vgl. Text). a) Trennung in 6 min mit dem ersten Radiogramm, 3 min nach Trennung, und einem späteren nach über 100 Halbwertszeiten des  $^{144}\text{Pr}$  (punktiert). b) dieselbe Trennung und Auswertung wie bei a), jedoch mit 12 min Trennzeit. c) wie b), jedoch Radiogramm des Zerfalls von  $^{144}\text{Pr}$  und des Anstiegs von  $^{144}\text{Ce}$  innerhalb der ersten 12 min der Registrierung; die beiden Linien sind scharf getrennt; der Untergrund zwischen ihnen rührt von der Zeitkonstanten des Radiographensystems.

Die Zählwahrscheinlichkeit des  $^{144}\text{Ce}$  beträgt  $\sim 50\%$  derjenigen von  $^{144}\text{Pr}$ , so dass man in der  $^{144}\text{Pr}$ -Zone unmittelbar nach der Trennung für das Aktivitätsverhältnis erhält:

$$^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr} = 2 \cdot (111/1,58) \cdot 10^{-4} = 0,014.$$

Nr. 2016 (Trennung und Radiogramme 2. 7. 60; Auszählung 13. 8. 60)

6 mm $^{144}\text{Pr}$ -Zone	115 ipm
6 mm $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ -Zone	$2,30 \cdot 10^4$ ipm (Totzeit korrigiert)

$$^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr} = 2 \cdot (115/1,53) \cdot 10^{-4} = 0,015.$$

Die radiochemische Reinheit beträgt in beiden Fällen 98,5%  $^{144}\text{Pr}$ , was in mehreren weiteren Versuchen reproduziert wird. Die Zonen werden zum Auszählen derart ausgeschnitten, dass je 3 mm beidseitig des Maximums des Radiogrammes fallen. Da die Halbwertsbreiten der Linien je ca. 4 mm betragen, wird also je über 90% der Aktivitäten erfasst. Ein Vergleich mit Fig. 5a zeigt, dass bei der kürzeren Trennzeit von 6 min ungefähr dieselbe radiochemische Reinheit erhalten wird. Bei verlängerter Trennzeit wird es jedoch wesentlich leichter, die  $^{144}\text{Pr}$ -Zone herauszuschneiden.

Bei Wiederholung oder Doppeltrennung mit kreuzförmigem Trennsystem beträgt die  $^{144}\text{Ce}$  Verunreinigung nur noch weniger als 1 : 5000. Diese Verhältnisse treffen natürlich auch für inaktives Material zu, falls ungefähr gleich grosse Mengen von Ce und Pr der Trennung ausgesetzt werden. Es ist noch interessant, für die einfache Trennung den Trennfaktor und die Anzahl «theoretischer Böden» anzugeben:

Trennfaktor:

$$\frac{(^{144}\text{Pr}/^{144}\text{Ce})_{\text{Pr-Zone}}}{(^{144}\text{Pr}/^{144}\text{Ce})_{\text{Ce-Zone}}} = 69^2 = 4760.$$

Theoretische Bodenzahl  $n$ :  $\log 4760/0,18 = 20,4$ .

Theoretische Bodenhöhe  $l_1 = 15/20,4 = 0,73$  mm.

Im radioaktiven Gleichgewicht beträgt das Atomverhältnis  $^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr} = 2,32 \cdot 10^4$ ; die  $^{144}\text{Pr}$ -Menge betrifft in den Versuchen jeweils  $1,2 \cdot 10^7$  Atome, oder  $2,9 \cdot 10^{-15}$  g, die von einer etwa  $10^9$ mal grösseren Ce-Menge abgetrennt werden. Dies ist bei der sonst üblichen Ce/Pr-Trennung durch Fällung des  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ -peroxyhydrats kaum möglich.

### Diskussion

Die Herstellung trägerfreier und radiochemisch reiner  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{140}\text{La}$  und  $^{144}\text{Pr}$ -Isotope gelingt mit den angegebenen Arbeitsvorschriften leicht und fast ohne apparativen und zeitlichen Aufwand. Diese Isotope werden dadurch für mannigfache Anwendungen auf einfache Weise zugänglich. Vor allem eignen sie sich auch vortrefflich für Demonstrationszwecke und zur Ausbildung in Radiochemie, weil der Einsatz kurzlebiger, radiochemisch reiner Isotope am gefahrlosesten ist.

Neben der Reindarstellung dieser Isotope wird bei der Ionenfokussierung eine weitgehende Entfernung der kurzlebigen, starkstrahlenden Aktivitäten aus den Mutterisotopen erreicht. Dies ermöglicht, die kernphysikalischen Eigenschaften der Mutter- und Tochter-Aktivitäten gesondert zu untersuchen. Es ist beispielsweise sehr einfach, im  $^{90}\text{Sr}$  nach Entfernung des  $^{90}\text{Y}$  die Konzentration von  $^{89}\text{Sr}$  durch eine Messung mit Al-Absorber zu ermitteln. Aus der Trenngeschwindigkeit kann die 1 min nach Trennende im  $^{90}\text{Sr}$  enthaltene  $^{90}\text{Y}$ -Menge auf weniger als  $0,3\%$  der im radioaktiven Gleichgewicht vorhandenen bestimmt werden. Umgekehrt lässt sich die vollständige Abtrennung des  $^{90}\text{Y}$  vom  $^{90}\text{Sr}$  auch zur analytischen Bestimmung des  $^{90}\text{Sr}$  heranziehen. Die zu messende  $^{90}\text{Y}$ -Zone kann u. U. mehrmals aus der gleichen Probe erzeugt werden. Wegen der enormen Unterschiede in den Mengenverhältnissen, die die Ionenfokussierung ohne weiteres zu verarbeiten vermag, darf das Trenngut auch erhebliche Mengen anderer Elektrolyte enthalten. So ergibt z. B. eine Lösung von  $^{90}\text{Sr}$  mit 300 mg  $\text{CaCl}_2/\text{ml}$  in 10 min ein durchaus mit Fig. 1 übereinstimmendes Trennbild.



Die Fokussierungsspektren von  $^{144}\text{Ce}$  und  $^{144}\text{Pr}$  auf Fig. 5 machen es deutlich, dass die Trenngeschwindigkeit gross ist gegenüber der Produktions- und Zerfallsrate von  $^{144}\text{Pr}$ . Auf einer fest-flüssig-Ionenauscherkolonne entstehen bei diesem Isotopenpaar immer verschmierte Übergangszonen, weil die Nachlieferungsgeschwindigkeit des  $^{144}\text{Pr}$  mit der Transportgeschwindigkeit grössenordnungsmässig übereinstimmt. Hier beträgt die Aufenthaltsdauer eines  $^{144}\text{Pr}$ -Teilchens im  $^{144}\text{Ce}$ -Maximum bei eingestelltem Gradientenverlauf maximal 6 s, im Zwischenraum der beiden Linien etwa 15 s. Diese Zeit ist 70 mal kleiner als die  $^{144}\text{Pr}$ -Halbwertszeit. Ausserdem ist festzuhalten, dass während der Trenndauer das zerfallende  $^{144}\text{Pr}$  in der  $^{144}\text{Ce}$ -Linie stets nachgebildet und sofort zur  $^{144}\text{Pr}$ -Linie transportiert wird. Diese erreicht dadurch eine stationäre Konzentration, welche 99% derjenigen bei momentaner Trennung des Systems im radioaktiven Gleichgewicht beträgt. Nach der Trennung kann das  $^{144}\text{Pr}$  in etwa 15" dem Streifen entnommen werden.

Diese Arbeit ist durch die KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFT DES SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt A 92) unterstützt worden, wofür wir bestens danken. Der Firma METROHM AG. danken wir für die Überlassung des Prototyps ihres Gerätes für fokussierenden Ionenaustausch.

#### SUMMARY

1.  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{144}\text{Pr}$  are prepared with radiochemical purities of 99,992%, 99,95% and 98,6% respectively from their parent fission-products:  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{140}\text{Ba}$  and  $^{144}\text{Ce}$ . The procedure of ion focusing for this purpose is described. The results are obtained with a separation time of 3 min for  $^{90}\text{Y}$  and  $^{140}\text{La}$ , or 10 min for  $^{144}\text{Pr}$ , with radiochemical yields of over 99%.

2. Double separation in 6 min leads to  $^{90}\text{Y}$  with less than 0,01  $\mu\text{C}$   $^{90}\text{Sr}/\text{Curie}$   $^{90}\text{Y}$ , which offers a new possibility for the production of sources for  $\beta$ -therapy.  $^{144}\text{Pr}$  is obtained with less than 1 part  $^{144}\text{Ce}$  in 5000 parts  $^{144}\text{Pr}$  in 15 min.

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

## 211. Oxydation von o-Dianisidin durch RÖNTGEN-Strahlen bzw. $\text{H}_2\text{O}_2$ in Gegenwart von Peroxydase und anderen Haeminverbindungen

von H. Aebi, A. Temperli, R. Gressly, R. Oestreicher und A. Zuppinger

(18. VIII. 60)

Zur Erfassung von Bestrahlungsprodukten eignen sich auch enzymatische Umsetzungen. Voraussetzung dafür ist, dass das betreffende Ferment mit den entstehenden Bestrahlungsprodukten (Radikale,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) genügend rasch reagiert und eine hinreichende Strahlenresistenz zeigt. Dies trifft z. B. für das System Katalase +  $^{14}\text{C}$ -Formiat zu: Im Bereich von 0–15000 r besteht hier direkte Proportionalität zwischen Dosis und Wirkung, erfasst als  $^{14}\text{CO}_2$ , wobei zwischen einem enzymatischen und nicht-enzymatischen Anteil unterschieden werden muss (AEBI *et al.*<sup>1)</sup>). Über die

<sup>1)</sup> H. AEBI, R. GRESSLY, R. OESTREICHER & A. ZUPPINGER, *Helv.* 42, 2531 (1959).